Série A, nº 960.
Nº d'ordre : 985.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

PAR

Claudine PASCARD, née BILLY

1re *THÈSE.* — « STRUCTURE DES TROIS FORMES CRISTALLINES DE LA NAPHTAZARINE. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WYART, *Président.*
BÉNARD,
CURIEN, } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1962

Série A, nº 960.
Nº d'ordre : 985.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

Claudine PASCARD, née BILLY

1re *THÈSE.* — « STRUCTURE DES TROIS FORMES CRISTALLINES DE LA NAPHTAZARINE. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WYART, *Président.*
BÉNARD,
CURIEN, } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

*Doyen* ..... J. PÉRÈS.

| | | |
|---|---|---|
| G. JULIA ..... | T | Analyse supérieure et Algèbre supér. |
| DE BROGLIE ..... | T | Théories physiques |
| PRENANT ..... | T | Anatomie et Histologie comparées. |
| PÉRÈS ..... | T | Mécanique des fluides et applications. |
| BARRABÉ ..... | T | Géologie structurale et Géologie appliquée. |
| BOURCART ..... | T | Géogr. physique et Géol. dynamique. |
| PLANTEFOL ..... | T | Botanique. |
| GRASSÉ ..... | T | Évolution des êtres organisés. |
| PRÉVOST ..... | T | Chimie organique. |
| BOULIGAND ..... | T | Application de l'analyse à la Géométrie. |
| CHAUDRON ..... | T | Chimie appliquée. |
| WYART ..... | T | Minéralogie. |
| TEISSIER ..... | T | Zoologie. |
| MANGENOT ..... | T | Biologie végétale. |
| P. AUGER ..... | T | Physique quantique et Relativité. |
| MONNIER ..... | T | Physiologie générale. |
| PIVETEAU ..... | T | Paléontologie. |
| ROCARD ..... | T | Physique (E.N.S.). |
| H. CARTAN ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| LAFFITTE ..... | T | Chimie générale. |
| FAVARD ..... | T | Géométrie supérieure. |
| COULOMB ..... | T | Physique du Globe. |
| Mlle COUSIN ..... | T | Biologie animale (S.P.C.N.). |
| CHRÉTIEN ..... | T | Chimie minérale. |
| P. DRACH ..... | T | Zoologie. |
| KASTLER ..... | T | Physique (E.N.S.). |
| EPHRUSSI ..... | T | Génétique. |
| WURMSER ..... | T | Biologie physicochimique. |
| RIVIÈRE ..... | T | Géologie (S.P.C.N.) Orsay. |
| GAUTHERET ..... | T | Biologie végétale (P.C.B.). |
| LUCAS ..... | T | Recherches physiques. |
| A. THOMAS ..... | T | Biologie cellulaire. |
| ARNULF ..... | T | Optique appliquée. |
| M. MORAND ..... | T | Enseignement de Physique. |
| SOLEILLET ..... | T | Physique (P.C.B.). |
| FORTIER ..... | T | Mécanique expérimentale des fluides. |
| DANJON ..... | T | Astronomie. |
| PETIT ..... | T | Biologie maritime. |
| QUENEY ..... | T | Météorologie et dynamique atmosphérique. |
| GALLIEN ..... | T | Embryologie. |
| EICHHORN ..... | T | Biologie végétale (S.P.C.N.). |
| DE CUGNAC ..... | T | Biologie végétale (S.P.C.N.). |
| Mlle CAUCHOIS .... | T | Chimie Physique. |
| THELLIER ..... | T | Physique du Globe. |
| L'HÉRITIER ..... | T | Génétique. |
| GRIVET ..... | T | Radioélectricité. |
| PONCIN ..... | T | Mécanique générale. |
| DUBREIL ..... | T | Arithmétique et théorie des nombres. |
| QUELET ..... | T | Chimie organique. |
| CAGNIARD ..... | T | Géophysique appliquée. |
| CHAMPETIER ..... | T | Chimie macromoléculaire. |
| CUVILLIER ..... | T | Micropaléontologie. |
| JUNG ..... | T | Pétrographie. |
| TRILLAT ..... | T | Microscopie et diffract. électronique. |
| WIEMANN ..... | T | Chimie organique et structurale. |
| JACQUINOT ..... | T | Spectroscopie et Physique céleste. |
| VASSY ..... | T | Physique de l'atmosphère. |
| DESTOUCHES ..... | T | Théories physiques. |
| PRUVOST ..... | T | Géologie. |
| AMIEL ..... | T | Chimie générale. |
| HOCART ..... | T | Minéralogie. |
| J. P. MATHIEU .... | T | Physique (Orsay). |
| COUTEAUX ..... | T | Biologie animale (P.C.B.). |
| MAY ..... | T | Zoologie (Orsay). |
| CHOQUET ..... | T | Théorie des fonctions et Topologie. |
| FELDMANN ..... | T | Biologie végétale marine. |
| GUINIER ..... | T | Physique des solides. |
| JOST ..... | T | Physiologie comparée. |
| FORTET ..... | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique. |
| SCHWARTZ ..... | T | Calcul différentiel et intégral. |
| CHOUARD ..... | T | Physiologie végétale. |
| MALAVARD ..... | T | Aviation. |
| BRELOT ..... | T | Calcul différentiel. |
| NORMANT ..... | T | Synthèse organique. |
| BÉNARD ..... | T | Chimie minérale. |
| BUVAT ..... | T | Botanique (E.N.S.). |
| DUGUÉ ..... | T | Statistiques mathématiques. |
| SOULAIRAC ..... | T | Psychophysiologie. |
| ULRICH ..... | T | Physiologie végétale. |
| MARÉCHAL ..... | T | Optique théorique et appliquée. |
| KIRRMANN ..... | T | Théories chimiques. |
| CHADEFAUD ..... | T | Botanique. |
| Mlle LE BRETON ... | T | Physiologie générale. |
| SALEM ..... | T | Mathématiques générales. |
| LELONG ..... | T | Mathématiques générales. |
| DEVILLERS ..... | T | Anatomie et Histologie comparées. |
| EHRESMANN ..... | T | Topologie algébrique. |
| FRANÇON ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| GLANGEAUD ..... | T | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| GODEMENT ..... | T | Mathématiques (M.G.P.). |
| PISOT ..... | T | Techniques mathématiques de la Physique. |
| E. ROCH ..... | T | Géologie. |
| SCHATZMANN ..... | T | Astrophysique. |
| TERMIER ..... | T | Paléontologie stratigraphique. |
| ZAMANSKY ..... | T | Mathématiques générales. |
| LENNUIER ..... | T | Physique (M.G.P.). |
| RIZET ..... | | Génétique. |
| ROUTHIER ..... | T | Géologie appliquée. |
| Mme TONNELAT .... | T | Relativité. |
| DIXMIER ..... | T | Mathématiques (M.P.C.). |
| SOUCHAY ..... | T | Chimie générale. |
| AIGRAIN ..... | T | Électrotechnique générale. |
| BRUSSET ..... | | Chimie minérale. |
| M. LÉVY ..... | T | Physique théorique des hautes énergies. |
| Mme CHAIX ..... | | Chimie biologique. |
| Mme HUREL-PY ... | | Biologie végétale (P.C.B.). |
| PIAUX ..... | | Chimie (M.P.C.). |
| BRUN ..... | T | Mécanique expérimentale des fluides |
| LEDERER ..... | T | Chimie biologique. |
| Mme DUBREIL .... | T | Mathématiques. |
| Mme LELONG ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| BELLAIR ..... | T | Géologie (S.P.C.N.). |
| COTTE ..... | T | Physique (Orsay). |
| J. E. DUBOIS ..... | T | Chimie organique. |
| LAMOTTE ..... | | Zoologie (E.N.S.). |
| A. MICHEL ..... | T | Chimie (S.P.C.N.). |
| OLMER ..... | T | Énergétique générale. |
| ROUAULT ..... | T | Physique générale. |
| GAUTHIER ..... | T | Mécanique appliquée. |
| BARCHEWITZ ..... | T | Chimie physique. |
| BROSSEL ..... | T | Physique atomique. |
| BUSER ..... | | Physiologie comparée. |
| CAMUS ..... | | Physiologie végétale (3e Cycle). |
| CASTAING ..... | | Physique générale. |
| CURIEN ..... | | Minéralogie et cristallographie. |
| MOYSE ..... | T | Physiologie végétale (Orsay). |
| PANNETIER ..... | | Chimie (S.P.C.N.). |
| POSSOMPES ..... | T | Zoologie. |
| PULLMANN ..... | | Chimie théorique. |
| TEILLAC ..... | | Physique nucléaire et radioactivité. |
| TONNELAT ..... | | Biologie physicochimique. |
| VILLE ..... | T | Économétrie. |
| WILLEMART ..... | | Chimie (P.C.B.). |
| DODÉ ..... | T | Chimie (S.P.C.N.) (Orsay). |
| FREYMANN ..... | T | Physique générale. |
| GUINOCHET ..... | T | Biologie végétale (Orsay). |
| ROLLET ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| Mlle JOSIEN ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| CHEVALLEY ..... | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes. |
| ARNOULT ..... | T | Électronique. |
| CHAPELLE ..... | T | Physique (M.P.C.) (Orsay). |
| DELANGE ..... | T | Mathématiques (Orsay). |
| DENY ..... | T | Mathématiques (M.G.P.). |
| GERMAIN ..... | T | Mécanique théorique des fluides. |
| G. LUCAS ..... | T | Géologique. |

| | | |
|---|---|---|
| Allard ..... | | Chimie Physique. |
| Berthelot ..... | | Physique Nucléaire et Radioactivité. |
| Bricard ..... | | Météorologie et Physique de l'Atmosphère. |
| Mme Albe-Fessard | | Psychophysiologie. |
| Friedel ..... | | Physique des Solides. |
| M. Julia ..... | | Étude des molécules organiques complexes. |
| Lender ..... | | Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay). |
| Magat ..... | | Physico-chimie des Rayonnements. |
| Mlle Quintin ..... | T | Électrochimie. |
| Monod ..... | T | Chimie du métabolisme. |
| Benoit ..... | T | Physiologie animale. |
| De Possel ..... | T | Analyse numérique. |
| Charlot ..... | T | Chimie analytique. |
| Haissinsky ..... | T | Radiochimie. |
| Lemee ..... | T | Physiologie (B.M.P.V.). |
| Guérin ..... | T | Chimie (M.P.C.). |
| M. Chatelet ..... | | Chimie (S.P.C.N.). |
| Jean ..... | | Physique Nucléaire et Radioactivité. |
| Mattler ..... | | Physique (S.P.C.N.). |
| L. Michel ..... | | Physique théorique des hautes énergies. |
| Rumpf ..... | | Chimie (P.C.B.). |
| Bergerard ..... | | Zoologie (Orsay). |
| Bertein ..... | | Électronique. |
| Bouissières ..... | | Chimie des Radioéléments. |
| Mme Couture .... | | Physique (P.C.B.). |
| Ellenberger .... | | Géologie Structurale et Géologie appliquée. |
| Franc ..... | | Biologie animale. |
| Schnell ..... | | Botanique tropicale. |
| Stolkowski ..... | | Physiologie générale. |
| Acher ..... | | Chimie Biologique (Orsay). |
| Baudoin ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| Beaumont ..... | | Biologie animale (S.P.C.N.). |
| Blamont ..... | | Géophysique Ionosphère. |
| Bourreau ..... | | Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay). |
| D. Curie ..... | | Physique (M.G.P.). |
| Durand-Delga ... | | Géologie. |
| Fréon ..... | | Chimie (P.C.B.). |
| Heller ..... | | Physiologie végétale. |
| Tortrat ..... | | Calcul des Probabilités. |
| Cailleux ..... | | Géologie (S.P.C.N.). |
| Magnan ..... | | Physique (M.P.C.). |
| Daudel ..... | | Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire. |
| Mlle Fourcroy ... | | Biologie végétale (S.P.C.N.). |

*Secrétaire général*..... R. Poullain.

*A MES PARENTS*

« *Publié avec le concours du C.N.R.S* ».

# AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Institut de Recherche Chimique Appliquée. Je suis reconnaissante à M. J. Chedin, son Directeur Général, et à M. J. Mering, chef du Service des Rayons X et Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, de m'y avoir accueillie. Je remercie en outre M. Mering de m'avoir fourni le sujet de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mlle C. Stora, Maître de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a mis à ma disposition le photosommateur harmonique de von Eller, ce qui a grandement facilité les calculs. Je n'oublie surtout pas que c'est grâce à son appui que cette étude a pu être terminée et rédigée à l'abri de tout souci matériel.

Ce n'est pas sans émotion que je rappelle ici l'esprit de travail et d'enthousiasme qui régnait au laboratoire de Structure, où MM. P. W. Hemily, R. Pascard, A.-J. Richard et J. Wunderlich, au cours d'amicales discussions, m'ont initiée aux techniques cristallographiques; qu'ils trouvent ici mes remerciements chaleureux. Je suis particulièrement reconnaissante à M. A.-J. Richard, dont les patients conseils m'ont guidée dans ce travail.

Je remercie enfin mes camarades du laboratoire de Chimie Cristallographique de la Sorbonne pour leur aide et leur gentillesse pendant la rédaction de cette thèse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538125_0016

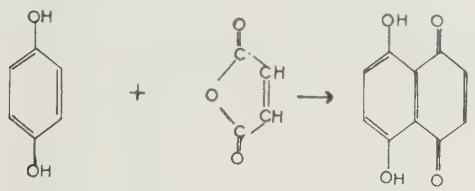
PREMIÈRE PARTIE

## STRUCTURE DE LA FORME B

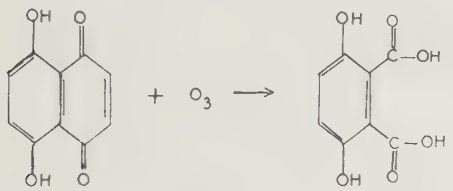
### Introduction.

Il existe plusieurs dérivés dihydroxylés de la naphtoquinone-1,4, qui sont les dihydroxy-2-3, 2-5,2-7,5-6 et 5-8 naphtoquinone-1,4. Le dernier composé, ou naphtazarine, a longtemps été confondu avec la dihydroxy-5,6 naphtoquinone-1,4.

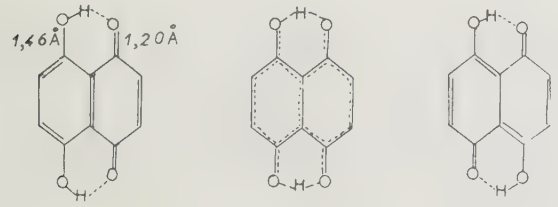
Sa synthèse, par condensation de l'anhydride maléique et de l'hydroquinone [Zahn et Ochweit (1)], en présence de chlorure d'aluminium, suggère que les hydroxyles sont dans les positions 5-8.



L'action de l'ozone sur la naphtazarine [Raudnitz (2)] donne un résultat tout aussi net, en formant l'acide paradihydroxyphtalique :



Ainsi les chimistes ont-ils pu conclure à la disposition en 5-8 des groupes OH. Nous pouvons en conséquence nous faire une image nette de la molécule, en prenant par exemple les distances habituelles données par Pauling (3) (modèle 1).




Modèle I. Modèle II. Modèle III.

Cependant, la distance entre l'oxygène du groupe hydroxyle, et celui du groupe carbonyle est très courte : 2,50 A, distance qu'on observe dans le cas d'une liaison hydrogène très forte. Il se pourrait alors qu'il y ait interaction entre ces deux atomes d'oxygène avec les conséquences suivantes : liaison hydrogène symétrique, distances C — O égales (modèle II). Il peut se faire enfin un cas extrême, centrosymétrique (modèle III), où la naphtazarine devient en fait la dihydroxy-4,8 naphtoquinone-1,5.

Les réactions chimiques citées plus haut paraissent interdire le modèle III. Cependant, dès les premiers travaux cristallographiques, une controverse naquit : en effet, Palacios et Salvia, en 1933 (4), ayant examiné les cristaux de naphtazarine aux rayons X, avaient montré que la molécule se plaçait à un centre de symétrie de la maille cristalline, ce qui imposait un centre de symétrie à la molécule. Palacios et Salvia n'ont pas poursuivi leurs travaux plus avant. En 1947, W. Shand (5) a découvert une deuxième forme cristalline de la naphtazarine, et les cristaux examinés aux rayons X donnèrent le même résultat : les molécules sont placées aux centres de symétrie de la maille, donc possèdent un centre de symétrie. Les résultats paraissent en complète contradiction avec ceux des chimistes.

Plusieurs auteurs ont essayé de résoudre le problème par les infrarouges. Dans les cas I et III, nous avons d'une part, des groupes OH et C = O, d'autre part, une liaison hydrogène influant sur la fréquence des bandes d'absorption caractéristiques de ces groupements. Les résultats observés doivent être les suivants : absorption caractéristique due aux groupes OH et C = O, plus un déplacement de ces bandes vers des fréquences plus basses.

Dans la formule II, il n'y a plus de groupe OH distinct, l'hydrogène de liaison formant un anneau supplémentaire. Dans ce cas, il doit y avoir disparition de la bande d'absorption de OH, et création d'une nouvelle bande dans les basses fréquences, qui se confond avec les bandes caractéristiques d'un noyau aromatique.

Les auteurs suivants : Josien et Fuson (6), et Brockmann et Franck (7), ne peuvent localiser les bandes d'absorption du groupe OH. Ils se déclarent donc en faveur de la configuration II. Hadzi (8), par contre, dans des conditions expérimentales voisines de celles décrites par Josien et Fuson, localise cette bande, qu'il trouve déplacée de 3 500 $cm^{-1}$ (fréquence d'un OH libre) à 3 000 $cm^{-1}$, fréquence correspondant à une liaison hydrogène forte, c'est-à-dire, à la configuration I ou III.

Les résultats donnés par l'étude du spectre infrarouge de la naphtazarine, la formule établie par les chimistes, les premiers renseignements tirés de la cristallographie, forment un ensemble de données contradictoires, dont on ne peut déduire le véritable aspect de la molécule.

Il paraît donc souhaitable de résoudre ce problème; une étude approfondie aux rayons X semble pouvoir l'éclairer. En effet, elle permettrait de trancher la question posée par la présence d'un molécule de naphtazarine à un centre de symétrie de la maille cristalline, et de déterminer la configuration électronique de la molécule. C'est donc dans ce but que nous avons entrepris notre étude structurale.

Notons un autre aspect du problème : qu'il s'agisse du

modèle I, II ou III, l'existence d'une liaison hydrogène forte doit s'accompagner d'une conjugaison partielle des électrons de la liaison C = O. Il s'agit donc d'une molécule où la liaison hydrogène semble devoir, a priori, se répercuter sur la structure du double noyau. Cette influence du pont d'hydrogène est le deuxième problème posé dans notre travail.

## I. — Techniques et méthodes.

### I. — *Obtention des diagrammes.*

Nous avons étudié les différents cristaux au rayonnement K non filtré du cuivre. Toutes les taches de diffraction ont été enregistrées sur des diagrammes de Weissenberg par la méthode des films superposés (jusqu'à 6 pour une même strate). La mesure de leurs intensités a été faite par comparaison visuelle avec une échelle de densité prise avec le même cristal.

### II. — *Développements en série de Fourier.*

Tous les calculs sont basés sur l'emploi de la transformée de Fourier. Rappelons les formules essentielles :

a) *Densité électronique.*

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha_{hkl})$$

b) *Fonction de Patterson.*

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

c) *Série-différence.*

$$(\rho_0 - \rho_c) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_0 - F_c)_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz).$$

d) *Projection généralisée.*

$$\rho_L(x, y) = [C^2_L(x, y) + S^2_L(x, y)]^{\frac{1}{2}}$$

où

$$C_L = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k F_{hkL} \cos 2\pi (hx + ky)$$

$$S_L = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k F_{hkL} \sin 2\pi (hx + ky).$$

Les calculs numériques ont été effectués soit avec les bandelettes de Beevers et Lipson, soit à l'aide du calculateur Gamma (Bull) que nous avons utilisé également pour les calculs de facteurs de structure.

Nous nous sommes servis vers la fin de notre travail du photosommateur harmonique de von Eller (12). Cet appareil fournit une détermination optique des transformées de Fourier bidimentionnelles.

## II. — Caractères radiocristallographiques élémentaires.

### I. — *Préparation des cristaux. Mailles cristallines.*

La dihydroxy-5,8 naphtoquinone-1,4, ou naphtazarine s'obtient industriellement sous forme d'une poudre violette au pouvoir tinctorial extrêmement élevé. Nos essais de cristallisation ont été faits sur la poudre brute, telle que nous l'avons reçue d'Allemagne et d'Angleterre (I-G Farben Light Chemical). Trois formes cristallines ont été isolées :

— La forme A, obtenue par sublimation de la poudre brute, se présente sous la forme de fines paillettes vertes.

— Les formes B et C ont été obtenues par évaporation d'une solution dans le chloroforme de la forme A sublimée. Les cristaux se présentent sous forme de beaux prismes rouges.

Nous donnons dans le tableau I les paramètres des mailles des naphtazarines A, B et C. Nous citerons dans l'étude détaillée de chacune des formes les valeurs obtenues par Borgen (13) et Zhdanov (14).

TABLEAU I

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Dir. d'allongement | $\vec{a}$ | $\vec{b}$ | $\vec{a}$ |
| Paramètres | $a = 3{,}75 \pm 0{,}02$ Å<br>$b = 7{,}66 \pm 0{,}02$ Å<br>$c = 14{,}47 \pm 0{,}05$ Å<br>$\beta = 97° \pm 30'$<br>$V = 413$ Å$^3 \pm 2$ | $a = 5{,}41 \pm 0{,}01$ Å<br>$b = 6{,}40 \pm 0{,}02$ Å<br>$c = 11{,}85 \pm 0{,}02$ Å<br>$\beta = 91°23' \pm 5'$<br>$V = 410 \pm 3$ Å$^3$ | $a = 7{,}91 \pm 0{,}01$ Å<br>$b = 7{,}32 \pm 0{,}01$<br>$c = 14{,}05 \pm 0{,}02$<br>$\beta = 96°40' \pm 2'$<br>$V = 809 \pm 4$ Å$^3$ |
| Dens. mes. | | | 1,58 |
| Dens. cal. | 1,53 | 1,54 | 1,565 |
| Nombre de mol. dans la maille | 2 | 2 | 4 |

Les trois formes sont monocliniques. On pourra noter déjà la correspondance entre les paramètres de A et ceux de C. Cette remarque prendra toute son importance lors de la résolution de la structure de C.

### II. — *Groupe spatial. Discussion.*

Les trois cristaux appartiennent au système monoclinique. Nous avons réuni dans le tableau II les extinctions pour la détermination du groupe spatial.

Le groupe spatial de C peut être ramené à $P2_1/c$, mais, par analogie avec A, nous avons préféré garder les axes correspondant à $P2_1/n$. De plus, la maille relative à ce groupe spatial a un angle plus proche de 90° ($P2_1/n$ : 96°, $P2_1/c$ : 115°).

*Tous ces groupes sont centrosymétriques.*

1° *Cas des cristaux* A *et* B.

Si l'on compare entre elles les trois dernières lignes du tableau II, on voit que, dans les cristaux A et B, il y a

2 molécules dans la maille à placer en 4 positions générales. L'unité asymétrique ne peut donc être une molécule entière, mais sa moitié. Cela veut dire que la molécule se place à un centre de symétrie de la maille, et doit être nécessairement centrosymétrique. Nous avons vu que la présence d'un centre de symétrie dans la molécule est en contradiction avec les résultats d'ordre chimique précédemment acquis. Il est donc nécessaire de justifier par une analyse approfondie le choix du groupe de symétrie des variétés A et B de la naphtazarine.

TABLEAU II

| Naphtazarine | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Extinctions *hkl* | 0 | 0 | 0 |
| Extinctions *hOl* | $l = 2n + 1$ | $l = 2n + 1$ | $h + l = 2n + 1$ |
| Extinctions *OkO* | $k = 2n + 1$ | $k = 2n + 1$ | $k = 2n + 1$ |
| Groupe spatial | $P\,2_1/c$ | $P\,2_1/c$ | $P\,2_1/n$ |
| Nombre de positions générales | 4 | 4 | 4 |
| Nombre de positions particulières | 2 | 2 | 2 |
| Nombre de molécules dans la maille | 2 | 2 | 4 |

a) *Groupe de symétrie réel* : $P2_1/c$.

La structure est réellement centrosymétrique. Les rayons X donnent l'image d'une molécule centrée. Deux explications se présentent :

— ou bien la molécule est réellement centrée;
— ou bien ce n'est qu'une symétrie apparente, due au résultat statistique de l'empilement de molécules non centrées.

b) *Le groupe spatial* $P2_1/c$ *n'est qu'approché.*

Dans ce cas, la molécule n'est pas tout à fait centrosymétrique. Les extinctions ne sont pas totales, et le vrai groupe spatial n'est pas $P2_1/c$. Le plus probable est alors Pc où l'axe (O*k*O) possède tous les ordres pairs et impairs des réflexions de Bragg. Les taches impaires (au nombre de 4 pour B) : 010, 030, 050, 070 (avec, pour A, 090 en plus) sont trop faibles pour être observables ou absentes fortuitement. Le cas du groupe $P2_1$ (*) (*h*0*l* où *l* prend toutes les valeu s) est à éliminer, car les extinctions ($l = 2n + 1$) seraient en trop grand nombre (80 taches environ) pour que l'on puisse admettre leur caractère fortuit. La centrosymétrie serait alo s trop approchée pour ne pas être réelle.

Dans ce cas, comme dans celui d'une symétrie apparente due à une répartition statistique, nous avons affaire à une structure pseudocentrosymétrique. On sait que dans ce genre de structure, les procédés usuels de raffinement conduisent à un échec. Nous pouvons donc considérer provisoirement les structures de A et de B comme appartenant au groupe spatial centré $P2_1/c$. Si l'amélioration des positions atomiques se montre possible par l'emploi des séries différence, nous aurons montré que ces structures sont très probablement centrosymétriques. Si, de plus, ces séries différence font apparaître des atomes d'hydrogène « plausibles », le centrosymétrie devient une certitude.

(*) Groupe proposé par Watase, Osaki et Nitta (15) en 1957, dans un article sur la structure de la forme A de la naphtazarine. Les auteurs auraient décelé quelques faibles taches *h*0*l* avec $= 2n + 1$.

2° *Cas de la forme* C.

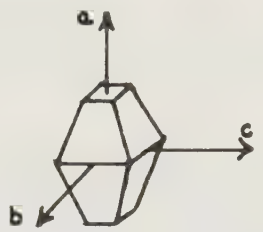
Le cas de la naphtazarine C ne pose pas de problème a priori, puisqu'il existe quatre positions générales pour disposer les quatre molécules dans la maille. C'est de ce cristal que nous avons attendu le plus de renseignements, puisque aucune forme spéciale de la molécule ne nous était imposée au début de la détermination de la structure. Dans ce cas, le calcul de la densité électronique devrait faire converger la structure de la molécule vers la forme I (non-centrosymétrique), si la formule proposée par les chimistes est exacte. Nous verrons, au moment de la résolution de cette structure, que cela ne se produit pas.

## III. — Naphtazarine B.

### I. — *Données cristallographiques.*

Nous n'avons pu obtenir au début de notre travail qu'un très petit cristal. Nous avons soumis celui-ci à la diffraction K du cuivre, et enregistré le maximum possible de réflexions. Malheureusement, nous n'avons eu de taches observables que jusqu'à sin $\theta = 0{,}700$.

Une fois connue la méthode pour obtenir de beaux cristaux (voir préparation des cristaux, partie II), nous avons exposé aux rayons X deux cristaux parfaitement formés (voir schéma), et dont les dimensions étaient sensiblement égales dans toutes les directions.




Les paramètres sont indiqués dans le tableau III ainsi que ceux trouvés par Borgen (13) et Zhdanov (14).

TABLEAU III

| | Ce travail | Borgen | Zhdanov |
|---|---|---|---|
| *a* | 5,41 ± 0,01 A | 5,46 A | 5,41 A |
| *b* | 6,40 ± 0,02 A | 6,35 A | 6,40 A |
| *c* | 11,85 ± 0,02 A | 11,71 A | 12,86 A |
| β | 91°23′ | 91°23′ | 92°24′ |

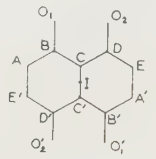
Nous avons enregistré le réseau réciproque jusqu'à sin $\theta = 1$, par rotation autour des trois axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$, avec cette fois des taches observables dans tout le domaine exploré.

### II. — *Résolution de la structure.*

*Remarque préliminaire :*

La molécule est considérée comme centrée (voir partie II), et toutes les distances C — C et C — O, supposées égales entre elles, ont comme valeur commune 1,40 A.

Nous indiquons sur le schéma suivant, les lettres servant à désigner les atomes. I sera le centre de la molécule.




La molécule étant plane, la résolution se fera en trois étapes :

*a*) localisation du centre I
*b*) détermination du plan de la molécule
*c*) orientation de la molécule dans ce plan.

L'unité asymétrique est représentée par une demi-molécule, soit 5 carbones et 2 oxygènes.

a) *Localisation du centre* I.

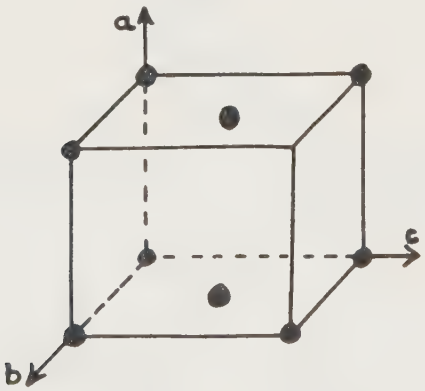
Le groupe spatial est, nous l'avons vu $P2_1/c$, qui possède 4 positions générales :

$$x, y, z \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$$

Comme il n'y a que deux molécules dans la maille, nous sommes obligés de les placer aux centres de symétrie de celle-ci. Les paramètres atomiques de I seront donc :

$$0, 0, 0 \text{ et } 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2},$$

indiqués sur le dessin suivant :




b) *Plan de la molécule.*

A ce stade de notre étude, nous aurions pu utiliser les projections (010) et (100) de la fonction de Patterson. Malheureusement, celle-ci avait été calculée à l'aide du faible nombre de réflexions données par notre premier cristal. Ne pouvant obtenir une bonne résolution des maximums de $P(\vec{R})$ sur les projections équatoriales, nous avons donc directement abordé la résolution de la structure dans l'espace à trois dimensions.

La molécule étant plane, il existe nécessairement dans la structure, une réflexion donnée par tous les atomes en phase. L'intensité de cette réflexion doit être la plus forte de la structure.

La tache ($\bar{1}12$) étant la plus intense, il est probable que tous les atomes se trouvent dans ce plan ou dans un plan très voisin.

Nous avons examiné la fonction de Patterson à trois dimensions. Il est significatif que, dans toutes les sections ($x$, $y$, $z$) de cette fonction, la majorité des pics s'alignent sur la trace du plan ($\bar{1}12$). La molécule se trouve donc bien dans ce plan, qui passe d'ailleurs par l'origine.

c) *Orientation de la molécule dans le plan* ($\bar{1}12$).

Rappelons que dans la fonction de Patterson $P(\vec{R})$, on retrouve, reportés à l'origine, tous les vecteurs $\vec{R}_{ij}$ existant dans la maille entre les atomes $i$ et $j$. Ces vecteurs aboutissent à des maximums proportionnels au produit $f_i f_j$. Dans le cas de la naphtazarine, on doit donc retrouver autour de l'origine de la fonction $P(\vec{R})$, l'image pondérée de cette molécule. De plus, la même distance interatomique existant plusieurs fois dans une même molécule, nous devons multiplier d'autant de fois les hauteurs des maximums correspondants.

Dans la figure 1, nous donnons l'image vectorielle de la molécule, telle que nous devons la retrouver autour de l'origine. Les hauteurs indiquées des maximums sont des hauteurs relatives calculées sur les bases suivantes :

1 pic C — C = 2
1 pic C — O = 3
1 pic O — O = 5.

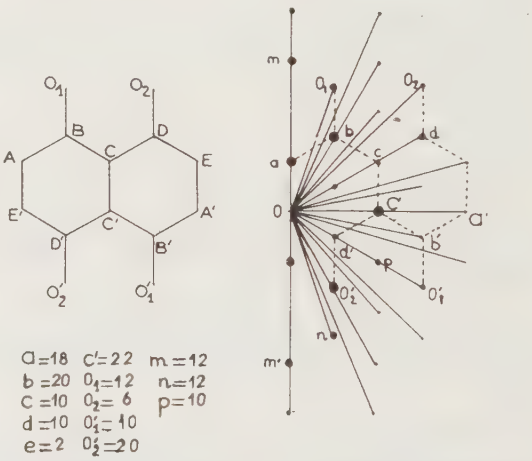



Fig. 1. — Diagramme vectoriel de la molécule de naphtazarine

Les hauteurs réelles de ces pics sont données par la formule :

$$P_{ij}(0) = \frac{34\pi}{\lambda^3} \int_0^{\sin\theta \max} \sin^2\theta \cdot f_i f_j \cdot e^{-2\alpha \sin\theta} \, d(\sin\theta)$$

où $\alpha$ est le coefficient de température. Une approximation

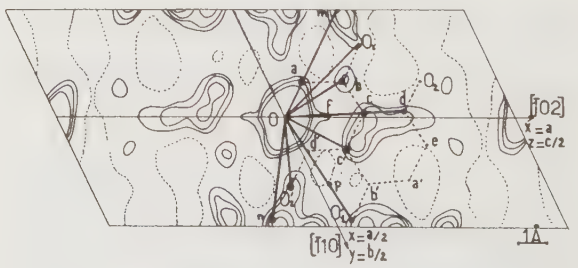



Fig. 2. — Naphtazarine B. Section par le plan ($\bar{1}12$) de la fonction de Patterson. Contours arbitraires.

suffisante consiste à choisir $\alpha$ nul, et les hauteurs vraies des maximums sont alors :

1 pic C — C = 34 $e^2.A^{-3}$
1 pic C — O = 51 $e^2.A^{-3}$
1 pic O — O = 75 $e^2.A^{-3}$

Nous n'avons plus qu'à faire pivoter ce diagramme vectoriel autour de l'origine dans le plan ($\bar{1}12$). La figure 2 représente la section par ce plan de la fonction de PATTERSON à trois dimensions. On y a superposé l'image vectorielle de la molécule dans la position où est réalisée la meilleure coïncidence entre les maximums de $P(\vec{R})$ etles pics théoriques.

Nous avons relevé les paramètres $x$, $y$, $z$, des atomes se déduisant de l'orientation choisie. Les premiers facteurs de structure calculés étant en bon accord avec les facteurs observés, nous avons passé au stade suivant : celui de la densité électronique.

### III. — *Densité électronique.*

Tous les calculs qui suivent ont été effectués à l'aide des données obtenues avec des cristaux parfaitement formés.

a) *Projection* ($Oyz$).

La première série de FOURIER calculée nous a donné une bonne représentation de la molécule. L'aspect définitif de la densité électronique a été obtenu après trois cycles de calculs de facteurs de structure suivis de séries de FOURIER (fig. 3).

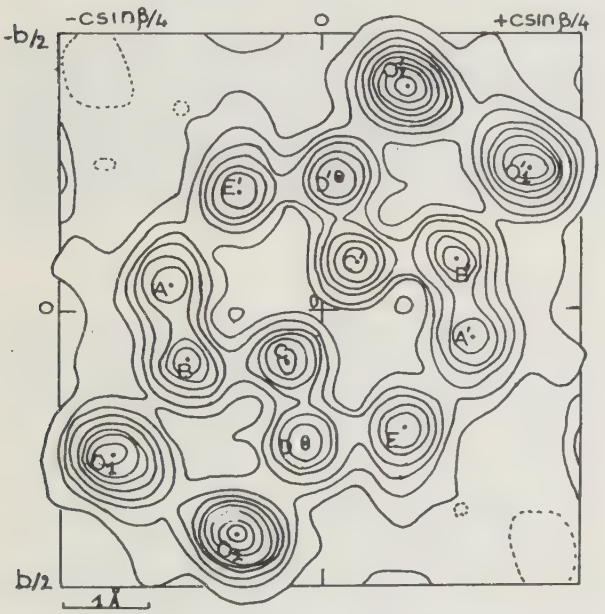



Fig. 3. — Naphtazarine B. Projection ($Oyz$).
Équidistance des courbes : 1 e.A$^{-2}$.

Pour effectuer la comparaison entre facteurs de structure observés ($F_0$) et calculés ($F_c$), nous avons été amenés à calculer le facteur d'échelle K des amplitudes diffractées, et le coefficient de température B, par la relation :

$$KF_0 = F_c\, e^{-B \sin^2\theta/\lambda^2}$$

Nous en tirons : K = 1,15 B = 4,14. B est très élevé, et correspond à une agitation thermique forte, qui n'est pas égale pour tous les atomes :

L'accord entre $F_0$ et $F_c$ peut être grossièrement indiqué par le coefficient d'erreur $R_1 = \dfrac{\Sigma||F_0|-|F_c||}{\Sigma|F_0|}$ qui est égal, pour cette projection, à 0,215.

D'après LUZZATI (16), la variation du facteur $R' = \dfrac{|\overline{F_0-F_c}|}{|\overline{F_0}|}$ en fonction de sin $\theta$, donne une estimation de l'erreur sur les positions atomiques. Dans notre cas (fig. 4), on a $\Delta r$ = 0,07 A.

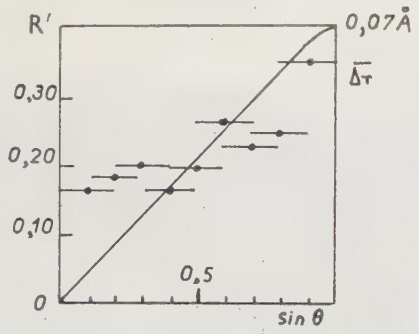



Fig. 4. — Courbe d'erreur R' tirée de la projection ($Oyz$) centrée.

*Remarques sur la projection* ($Oyz$).

— La densité électronique de la figure 3 présente des contours nettement dessinés, et laisse présumer les atomes d'hydrogène ;

— Un oxygène ($O_1$) présente un degré d'agitation thermique nettement plus important que l'autre ($O_2$). On voit également que le coefficient de température n'est pas isotrope pour l'atome $O_1$, car cet oxygène se présente sous la forme d'un ellipsoïde allongé en direction de l'oxygène $O_2$.

— Les distances C — O : B — $O_1$ et D — $O_2$ sont respecpectivement égales à : 1,38 A et 1,31 A. L'écart entre ces valeurs étant de l'ordre de l'erreur probable (0,07 A), nous ne pouvons pas considérer ces longueurs comme différant de manière significative.

b) *Projection* ($xOz$).

La figure 5 représente la densité électronique $\rho(xOz)$. Il a été difficile de relever les paramètres $x$ et $z$, la superposition des pics empêchant la résolution des atomes. Les positions atomiques les plus probables ayant été choisies, nous avons calculé les facteurs de structure, et tiré, de leur comparaison avec les F observés, le facteur d'échelle K (égal à 1), et le coefficient de température B (égal à 2,74). Pour cette projection, le coefficient d'erreur $R_1$ est égal

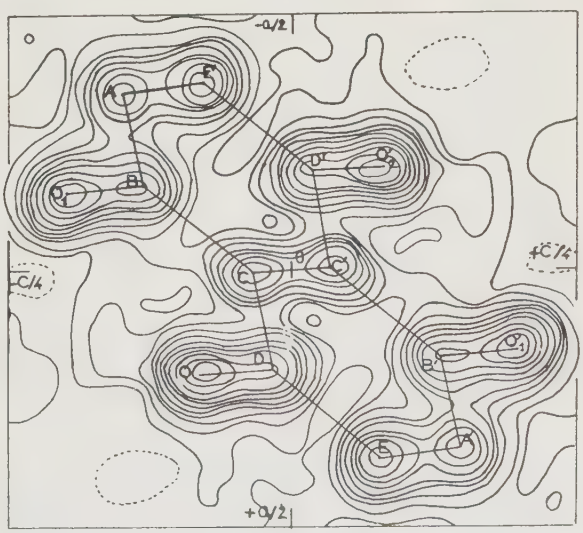



Fig. 5. — Naphtazarine B ; Projection ($xOz$).
Équidistance des courbes : 1 e.A$^{-2}$.

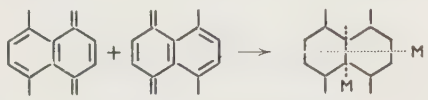
à 0,255, et la courbe R′ de Luzzati nous donne l'erreur approximative sur les positions atomiques à ce stade du calcul : $\Delta r = 0{,}08$ A.

*Remarque sur la projection* $(xOz)$.

On retrouve de nouveau un oxygène ($O_2$) nettement plus haut que l'autre ($O_1$).

*Conclusion.*

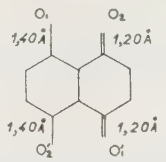
L'image de la molécule obtenue sur les deux projections ne possède pas de plan de symétrie, ce qui devrait être le cas si la densité électronique était le résultat statistique d'un empilement de molécules non-centrées. En effet, les deux oxygènes $O_1$ et $O_2$ devraient avoir la même hauteur :




Il nous reste par conséquent deux hypothèses à envisager : celle d'une molécule légèrement non-centrosymétrique, et celle d'une molécule réellement centrée. Avant d'aborder les longs calculs de l'affinement dans le cas d'une molécule centrée, nous avons fait d'abord un essai en non-centrosymétrie.

## IV. — *Hypothèse non-symétrique.*

Nous avons conservé l'aspect centré du noyau de naphtalène, ne changeant que les positions des oxygènes. En effet, il est fort peu probable que le noyau naphtalène soit déformé de façon importante. Nous avons donc pris le modèle suivant :




Le groupe spatial est maintenant Pc, avec les positions générales suivantes : $x,y,z$ et $x,\overline{y},\frac{1}{2}+z$. Nous travaillons sur la projection $(Oyz)$ qui donne une représentation suffisamment résolue de la molécule.

Nous avons calculé un premier développement en série. Tous les atomes subissent des déplacements, y compris les carbones. Le calcul de facteurs de structure suivant nous donne $R_1 = 0{,}216$ et $\Delta r = 0{,}12$ A (fig. 6). Une deuxième série de Fourier nous montre que, d'une manière générale, les atomes tendent à reprendre leurs positions dans le groupe spatial $P2_1/c$. Le tableau IV montre les déplacements successifs des oxygènes.

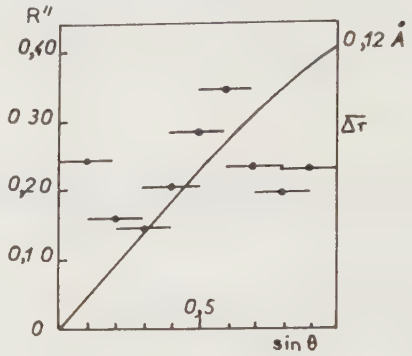



Fig. 6. — Courbe d'erreur R″ tirée de la projection $(Oyz)$ non centrée.

La comparaison entre la figure 4 et la figure 6 montre que pour un même $R_1$ (0,216), la courbe R′ est beaucoup plus régulière que la courbe R″, et l'erreur sur les positions atomiques est plus faible dans le cas centrosymétrique (0,07 A) que dans le cas d'une structure non-centrée (0,12 A)

En conséquence, nous pensons devoir écarter l'hypothèse d'une molécule non-centrée, et nous pouvons aborder l'affinement de la structure dans le groupe spatial $P2_1/c$.

*Remarque.*

La convergence d'une série de Fourier en système non-centré étant lente et les calculs fastidieux, nous avons arrêté l'itération à ce stade, bien que, théoriquement, il soit possible de parvenir à la solution centrée à partir du groupe Pc, les phases $\alpha_{(Okl)}$ tendant vers O ou $\pi$.

TABLEAU IV

| | P $2_1/c$ | | $P_c$ (hypothèse) | | Série Fourier n° 1 | | Série Fourier n° 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $y/b$ | $z/c$ | $y/b$ | $z/c$ | $z/c$ | $z/c$ | $y/b$ | $z/c$ |
| $O_1$ | 0,017 | — 0,200 | 0,020 | — 0,203 | 0,017 | — 0,203 | 0,017 | — 0,204 |
| $O_2$ | 0,160 | — 0,078 | 0,148 | — 0,074 | 0,152 | — 0,077 | 0,152 | — 0,078 |
| $O_3$ | — 0,017 | 0,200 | — 0,005 | 0,187 | — 0,010 | 0,190 | — 0,015 | 0,192 |
| $O_4$ | — 0,160 | 0,078 | — 0,167 | 0,090 | — 0,157 | 0,086 | — 0,158 | 0,084 |

Les facteurs de structure sont maintenant calculés d'après la formule :

$$F_{okl} = \Sigma\Sigma\, f_i \cos 2\pi\,(ky + lz - \alpha_{okl}).$$

La phase de chaque $F_c$ est due aux seuls atomes d'oxygène. La comparaison entre les $F_c$ et les F observés donne une valeur de $R_1$ égale à 0,236. Si nous traçons la courbe $R'' = \frac{|F_0 - F_c|}{|F_0|}$ (cas non-centrosymétrique) nous obtenons une erreur sur les positions atomiques de 0,12 A.

## V. — *Affinement de la structure.*

Nous employons pour cela les méthodes de séries-différence et de projections généralisées décrites dans la partie II.

*Remarques préliminaires :*

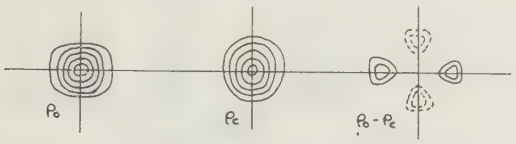
— Rappelons que, dans la méthode de série-différence [Cochran (9)] $(\rho_0 - \rho_c)$, il nous faut soustraire la contribution de tous les atomes de la maille. Il nous faut pour cela connaître leur facteur d'agitation thermique. Celui

que nous avons déterminé est un facteur B moyen. Si, pour un atome, B est trop fort, $\rho_c$ au voisinage de cet atome sera plus petit que $\rho_o$, et la série différence

$$D = \rho_o - \rho_c$$

présentera un résidu positif. On peut, de cette manière, déterminer le facteur d'agitation thermique de chaque atome [Cochran (17)].

— Rappelons également que si la vibration thermique d'un atome est anisotrope, et si nous utilisons un facteur de diffusion atomique isotrope, la série différence présentera l'aspect caractéristique suivant :




— Enfin, rappelons que les atomes d'hydrogène interviennent pour 6 % dans la diffraction totale de la molécule. Si la précision est suffisante, nous pouvons espérer localiser les atomes d'hydrogène sur les séries-différence.

a) *Projection* (*Oyz*).

Nous avons effectué les corrections de positions et de facteur de température au cours de plusieurs séries-différence. A partir de $D_1 = (\rho_o - \rho_{c_1})$, nous avons attribué un coefficient de température à chaque oxygène, et un coefficient moyen pour tous les carbones.

La dernière série-différence est représentée sur la figure 7 sur laquelle les hydrogènes apparaissent très nettement. Nous avons relevé leurs positions, et nous avons calculé les facteurs de structure avec, cette fois, tous les atomes. Le facteur $R_1$ est tombé de 0,167 à 0,142.

Fig. 7. — Naphtazarine B. Projection (*Oyz*). Dernière série différence. Équidistance des courbes : 0,2 e.A$^{-2}$. Courbe zéro omise.

b) *Projection* (*xOz*).

L'affinement de cette projection a été difficile, les atomes étant deux à deux trop rapprochés pour permettre un relevé des coordonnées *x* et *z*. Nous nous sommes servis de la méthode des sections projections [Cochran (11)].

Nous avons choisi la strate (*h*3*l*), développée en sinus, et représentée sur la figure 8. Ainsi, chaque paire d'atomes mal résolus sur la projection (*h*0*l*) se trouve divisée en un pic positif et un pic négatif. La lecture des coordonnées est alors très facile. Ces coordonnées *x* et *z*, affinées sur cette projection généralisée, ont été utilisées pour opérer un affinement plus complet, par série-différence sur la projection équatoriale. Il est à noter, cependant, que la proximité des atomes les uns des autres gêne la détermination du sens des déplacements.

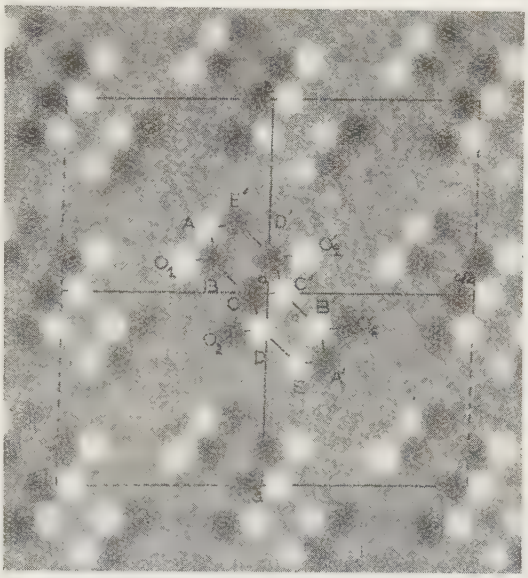



Fig. 8. — Naphtazarine B. Projection généralisée $S_3(xz)$. Photosomme.

La figure 9, qui représente la dernière série-différence $D_4$, montre encore des résidus positifs à l'emplacement de l'atome de carbone E. Un facteur de température particulier a été choisi pour l'ensemble des atomes de carbones, et un autre pour les deux oxygènes de l'unité asymétrique :

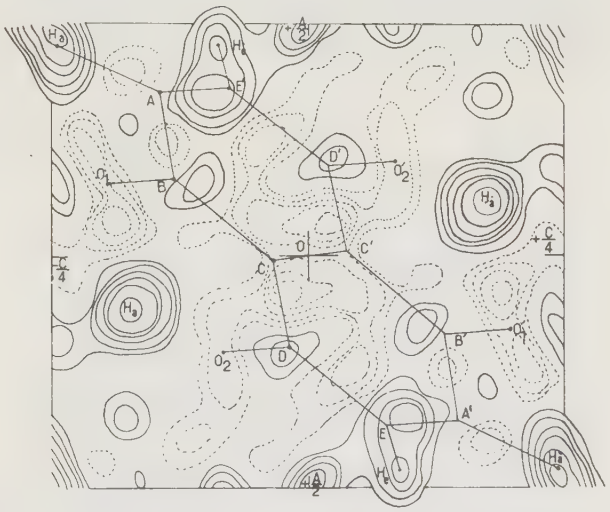



Fig. 9. — Naphtazarine B. Projection (*xOz*). Série-différence. Équidistance des courbes : 0,2 e.A$^{-2}$. Courbe Zéro omise.

Les sommets correspondant à deux atomes d'hydrogène sur trois ($H_A$ et $H_O$) sont très nets. La résolution de l'hydrogène $H_E$ est gênée par le résidu positif du carbone E. Nous avons inclus les atomes d'hydrogène dans notre dernier calcul de facteurs de structure, dont la comparaison avec les F observés donne à $R_1$ la valeur de 0,148.

VI. — *Positions définitives, précision, hydrogènes.*

Les positions définitives sont :

TABLEAU V

| Atome | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
|---|---|---|---|
| A | — 0,354 | — 0,048 | — 0,148 |
| B | — 0,165 | 0,100 | — 0,131 |
| C | 0,006 | 0,087 | — 0,036 |
| D | 0,199 | 0,247 | — 0,017 |
| E | 0,368 | 0,218 | 0,078 |
| $O_1$ | — 0,159 | 0,267 | — 0,197 |
| $O_2$ | 0,207 | 0,408 | — 0,083 |
| $H_A$ | — 0,455 | — 0,017 | — 0,242 |
| $H_E$ | 0,500 | 0,367 | 0,088 |
| $H_O$ | 0,117 | 0,400 | — 0,175 |

Nous avons déterminé l'erreur sur ces positions par la méthode de Cruickshank (18), c'est-à-dire en calculant la quantité :

$$\Delta r_i = \frac{\overline{\text{grad}_r\,(\rho_0 - \rho_c)}}{\partial^2\rho/\partial r^2|_{r=r_i}}$$

En introduisant dans le calcul de la courbure d'un atome [Luzzati(19)] son coefficient de température particulier à la projection étudiée, nous avons obtenu :

| | $\partial^2\rho/\partial r^2$ Projection $(Oyz)$ | Projection $(xOz)$ |
|---|---|---|
| Carbone | 56 e.A$^{-4}$ | 73 e.A$^{-4}$ |
| $O_1$ | 65 e.A$^{-4}$ | 88 e.A$^{-4}$ |
| $O_2$ | 71 e.A$^{-4}$ | |
| H | 4 e.A$^{-4}$ | 5 e.A$^{-4}$ |

La moyenne des valeurs de grad $(\rho_0 - \rho_c)$ calculées en une centaine de points, a permis d'obtenir les résultats suivants :

| | $\Delta r_i$ Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ |
|---|---|---|
| Carbone | 0,020 A | 0,020 A |
| $O_1$ | 0,017 A | 0,016 A |
| $O_2$ | 0,016 A | 0,016 A |
| H | 0,200 A | 0,200 A |

Donc sur les distances, l'erreur sera de :

| | |
|---|---|
| O — O ... 0,022 A | |
| C — C ... 0,028 A | C — H ... 0,200 A |
| C — O ... 0,026 A | O — H ... 0,200 A |

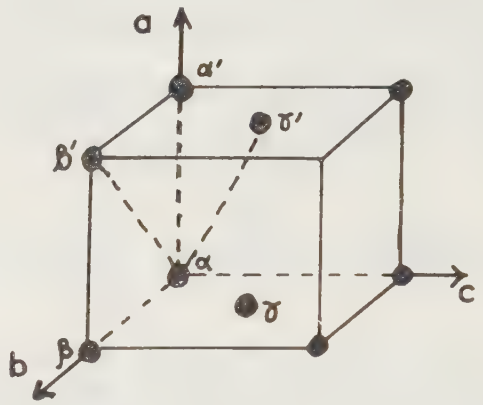
Les hydrogènes sont bien définis sur les deux projections, leur hauteur est :

| | Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ |
|---|---|---|
| $H_A$ | 0,64 e.A$^{-2}$ | 0,95 e.A$^{-2}$ |
| $H_E$ | 0,80 e.A$^{-2}$ | 0,65 e.A$^{-2}$ |
| $H_O$ | 0,85 e.A$^{-2}$ | 1,40 e.A$^{-2}$ |

VII. — *Description de la structure.*

Le schéma ci-après rappelle la disposition des molécules dans la maille.
$\alpha\alpha'$, $\beta\beta'$, $\gamma\gamma'$, sont des couples de molécules homologues.

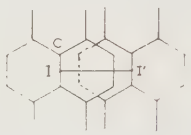
Les molécules s'empilent le long de l'axe $\vec{a}$ du cristal, dans des plans parallèles d'indices $h = -1{,}07$, $k = 1$, $l = 2{,}20$ (plan déduit des F observés : $\bar{1}12$), et faisant avec le plan $(bOc)$ un angle de 50° 48′. La normale fait avec l'axe unique un angle de 60°20′.




— La distance d'un atome de la molécule $\alpha$ à son homologue dans la molécule $\alpha'$ est de — 5,40 A. $\alpha$ et $\beta'$ sont situés dans des plans parallèles distants de — 0,35 A.

— La distance entre les plans de deux molécules homologues ($\alpha$ et $\alpha'$, $\beta$ et $\beta'$, $\gamma$ et $\gamma'$) est de 3.42 A. Cette distance correspond à la valeur trouvée pour un contact intermoléculaire dans le graphite (3.40 A).

— Les molécules ($\alpha$ et $\alpha'$) se superposent de la manière suivante :




I-I′ = 4,10 A
$\widehat{CII'}$ = 90°

— Distances intermoléculaires :

| | |
|---|---|
| $O_2(\alpha)$ — $O'_2(\beta)$ = 3,20 A | $O_2(\alpha)$ — $H'_E(\beta')$ = 2,16 A |
| $O_2(\alpha)$ — $E'(\beta')$ = 3,32 A | $H_A(\alpha)$ — $O_1(\gamma')$ = 2,53 A |
| $A'(\alpha)$ — $O_1(\gamma')$ = 3,42 A | |

D'après Pauling (3), les rayons de van der Waals sont les suivants : C : 1 A O : 1,40 A H : 1 à 1,2 A.
La distance O...H — C, valable pour une liaison de van der Waals est alors de 3,4 à 3,6 A, une distance inférieure à 2.60 A suffisant pour établir le contact entre l'oxygène et l'hydrogène. La cohésion de la structure est donc assurée par des contacts de van der Waals C — H... O entre la molécule $\alpha$ et les molécules $\beta$ et $\gamma'$.
La figure 10 représente l'arrangement des molécules dans le cristal, projeté sur les plans $(Oyx)$ et $(xOz)$.

*Aspect de la molécule.*

Nous avons défini le plan de la molécule en tant que plan moyen de tous les atomes. Ceux-ci sont écartés de ce plan de la valeur suivante :

| | |
|---|---|
| A — 0.025 A | |
| B — 0.030 A | |
| C + 0.003 A | $O_1$ + 0,009 A |
| D — 0,019 A | $O_2$ + 0,006 A |
| E — 0,019 A | |

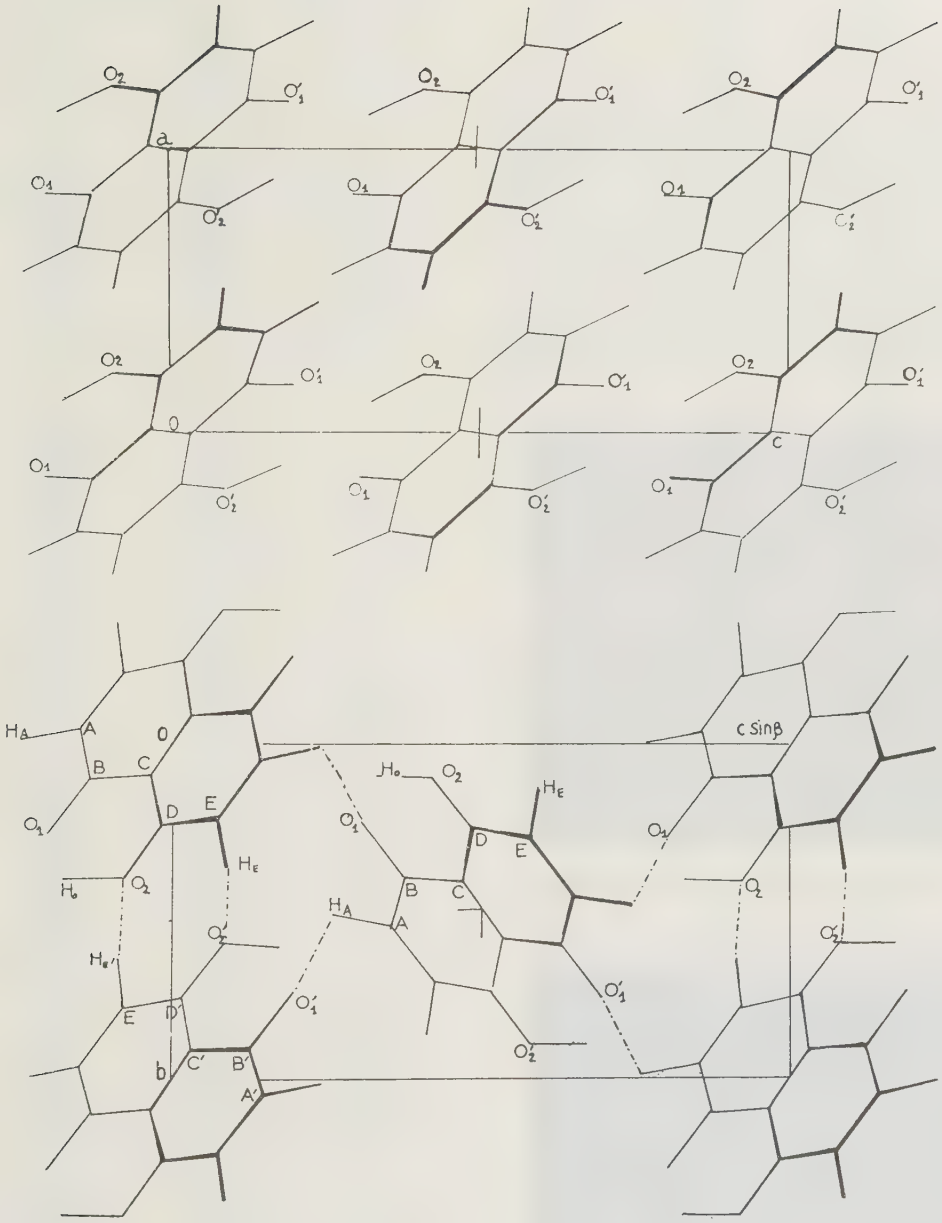



Fig. 10. — Naphtazarine B. .-.-.-.-.-. contact de van der Waals.

L'écart moyen (0,015 A) étant de l'ordre de l'erreur sur les positions atomiques (0.02 A), on peut considérer tous les atomes comme étant dans un même plan.

Quant à la forme même de la molécule (distances et angles intramoléculaires) nous en parlerons d'une manière plus générale, en comparant nos résultats à ceux obtenus sur les naphtazarine A et C. (voir partie III).

## VIII. — *Résumé.*

Nous avons résolu la structure de la forme B de la naphtazarine, en supposant que la molécule avait un centre de symétrie. Nous avons obtenu la densité électronique de la molécule sur les deux projections ($Oyz$) et ($xOz$), et nous avons pu préciser les positions atomiques à 0,02 A près. Par la méthode des séries-différence, nous avons obtenu une représentation assez nette des hydrogènes, dont les hauteurs en $eA^{-2}$ sont en général supérieures aux fluctuations de densité dues aux erreurs.

Nous avons fait un essai pour résoudre la structure en partant d'une hypothèse non-centrosymétrique. L'absence d'une amélioration suffisante des paramètres atomiques condamne cette hypothèse.

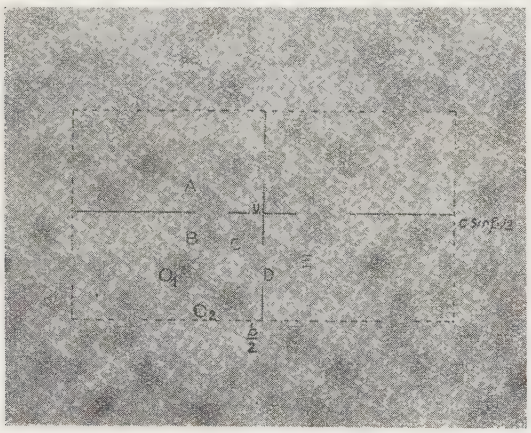


Fig. 11. — Naphtazarine B. Projection ($Oyz$) Photosomme.

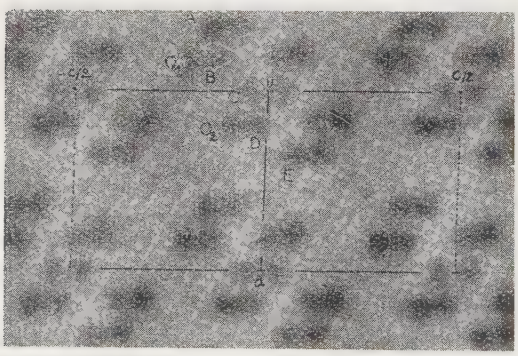


Fig. 12. — Naphtazarine B. Projection ($xOz$). Photosomme.

*Nota* : Les photosommes 11 et 12 ci-contre représentent la densité électronique projetée sur les plans ($Oyz$) et ($xOz$) respectivement. Leur lecture apparaît plus directe que celle des courbes de niveau.

*Naphtazarine B.*
(Okl).

| $Okl$ | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ (*) | $\frac{1}{4}F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 2,0 | 4,08 | — 4,40 | — 4,05 |
| 4,0 | 0,97 | 1,63 | 1,50 |
| 6,0 | 4,07 | — 4,16 | — |
| 8,0 | 0,14 | 0,23 | — |
| 0,2 | 7,11 | — 8,66 | — 7,74 |
| 0,4 | 4,28 | — 3,43 | — 3,41 |
| 0,6 | 0,20 | 0,31 | 0,10 |
| 0,8 | 1,36 | — 1,35 | — 1,21 |
| 0,10 | 0,24 | 0,57 | — |
| 0,12 | 0,40 | 0,00 | — |
| 0,14 | 0,66 | 0,82 | — |
| 0,16 | | | |
| 1,1 | 4,48 | 5,67 | 5,17 |
| 1,2 | 5,96 | 6,79 | 6,48 |
| 1,3 | 2,84 | — 2,84 | — 2,64 |
| 1,4 | 2,84 | — 2,40 | — 2,92 |
| 1,5 | 1,98 | 1,89 | 1,67 |
| 1,6 | 4,33 | 4,09 | 4,09 |
| 1,7 | 4,47 | 4,76 | 4,69 |
| 1,8 | 0,97 | 0,70 | 0,86 |
| 1,9 | 0,77 | — 0,63 | — |
| 1,10 | 2,21 | 1,77 | — |
| 1,11 | 2,64 | — 2,12 | — |
| 1,12 | 1,60 | 1,42 | — |
| 1,13 | 0,44 | — 0,34 | — |
| 1,14 | 0,13 | — 0,23 | — |
| 1,15 | 0,11 | 0,00 | — |
| 2,1 | 2,92 | — 2,66 | — 3,20 |
| 2,2 | 0,20 | + 0,33 | — 0,30 |
| 2,3 | 1,83 | — 2,07 | — 1,42 |
| 2,4 | 4,69 | — 5,16 | — 5,30 |
| 2,5 | 0,35 | — 0,81 | — 0,67 |
| 2,6 | 0,39 | — 0,38 | — 0,28 |
| 2,7 | 0,96 | 1,40 | 1,25 |
| 2,8 | 1,63 | 1,72 | 1,72 |
| 2,9 | 3,08 | 2,91 | — |
| 2,10 | 2,61 | — 2,27 | — |
| 2,11 | 1,76 | 1,44 | — |
| 2,12 | 0,48 | — 0,30 | — |
| 2,13 | 0,40 | — 0,34 | — |
| 2,14 | 0,16 | — 0,11 | — |
| 3,1 | 0,20 | — 0,18 | + 0,14 |
| 3,2 | 3,82 | 3,84 | 4,01 |
| 3,3 | 2,67 | — 1,98 | — 2,09 |
| 3,4 | 7,40 | 7,74 | 7,65 |
| 3,5 | 1,02 | 1,16 | 0,93 |
| 3,6 | 1,21 | — 1,50 | — |
| 3,7 | 0,45 | 0,51 | — |
| 3,8 | 0,84 | — 1,45 | — |
| 3,9 | 0,41 | — 0,17 | — |
| 3,10 | 0,69 | — 0,72 | — |
| 3,11 | 0,30 | — 0,11 | — |
| 3,12 | 0,50 | — 0,52 | — |

(*) Calculé sans la contribution des hydrogènes.

*Naphtazarine B*
(O*kl*).

| O*kl* | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ (*) | $\frac{1}{4}F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 3,13 | 0,18 | 0,00 | — |
| 3,14 | 0,11 | 0,00 | — |
| 4,1 | 0,20 | 0,39 | 0,07 |
| 4,2 | 1,22 | — 1,35 | — 1,35 |
| 4,3 | 0,21 | — 0,22 | — 0,22 |
| 4,4 | 2,89 | 2,08 | 2,08 |
| 4,5 | 0,45 | 1,17 | 1,07 |
| 4,6 | 1,77 | 1,69 | — |
| 4,7 | 1,00 | 0,68 | — |
| 4,8 | 0,70 | 0,45 | — |
| 4,9 | 0,60 | 0,22 | — |
| 4,10 | 0,77 | 0,79 | — |
| 4,11 | 0,57 | 0,73 | — |
| 4,12 | 0,48 | 0,30 | — |
| 4,13 | 0,12 | — 0,13 | — |
| 5,1 | 0,20 | 0,32 | — |
| 5,2 | 0,18 | — 0,09 | — |
| 5,3 | 0,84 | 0,70 | — |
| 5,4 | 0,24 | 0,00 | — |
| 5,5 | 1,64 | — 1,79 | — |
| 5,6 | 2,21 | 1,81 | — |
| 5,7 | 1,43 | — 1,41 | — |
| 5,8 | 0,23 | 0,00 | — |
| 5,9 | 0,20 | — 0,20 | — |
| 5,10 | 0,44 | 0,54 | — |
| 5,11 | 0,98 | 0,95 | — |
| 6,1 | 1,34 | — 1,56 | — |
| 6,2 | 1,77 | — 1,35 | — |
| 6,3 | 0,55 | — 0,65 | — |
| 6,4 | 0,48 | 0,00 | — |
| 6,5 | 0,39 | 0,55 | — |
| 6,6 | 0,21 | 0,15 | — |
| 6,7 | 0,19 | — 0,10 | — |
| 6,8 | 0,17 | 0,00 | — |
| 6,9 | 0,14 | — 0,13 | — |
| 7,1 | 0,62 | — 0,64 | — |
| 7,2 | 1,60 | — 1,57 | — |
| 7,3 | 0,42 | — 0,30 | — |
| 7,4 | 0,40 | — 0,10 | — |
| 7,5 | 0,19 | 0,22 | — |
| 7,6 | 0,17 | 0,10 | — |
| 7,7 | 0,13 | 0,30 | |
| 8,1 | 0,14 | 0,00 | — |
| 8,2 | 0,13 | 0,11 | — |
| 8,3 | 0,11 | 0,00 | — |

(*h*O*l*)

| *h*O*l* | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ | $\frac{1}{4}F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 1,0,0 | 7,15 | 8,35 | 7,36 |
| 2,0,0 | 8,76 | — 9,10 | — 8,15 |
| 3,0,0 | 4,85 | — 3,84 | — 4,38 |
| 4,0,0 | 2,20 | — 1,88 | — 1,88 |
| 5,0,0 | 5,06 | 4,97 | |
| 6,0,0 | 4,00 | 3,28 | |
| 1,0,2 | 5,21 | — 4,38 | — 4,21 |
| 1,0,4 | 11,50 | 13,07 | 12,51 |
| 1,0,6 | 4,75 | 3,41 | 4,10 |
| 1,0,8 | 0,60 | — 1,04 | — 1,22 |
| 1,0,10 | 0,50 | 0,67 | |
| 1,0,12 | 0,50 | — 0,37 | |
| 1,0,14 | 0,35 | 0,40 | |
| 2,0,2 | 3,70 | 2,71 | 2,90 |
| 2,0,4 | 10,20 | 10,23 | 10,02 |
| 2,0,6 | 0,14 | 0,11 | 0,32 |
| 2,0,8 | 1,0,3 | 0,31 | |
| 2,0,10 | 2,90 | — 2,92 | |
| 2,0,12 | 2,15 | — 2,06 | |
| 2,0,14 | 0,93 | 0,98 | |
| 3,0,2 | 1,99 | — 2,23 | — 2,00 |
| 3,0,4 | 2,90 | — 2,0,2 | — 2,12 |
| 3,0,6 | 1,50 | — 0,95 | — 0,84 |
| 3,0,8 | 0,50 | 0,40 | |
| 3,0,10 | 2,58 | — 1,75 | |
| 3,0,12 | 0,83 | 0,44 | |
| 4,0,2 | 2,70 | 2,23 | 2,32 |
| 4,0,4 | 0,87 | — 0,33 | |
| 4,0,6 | 0,57 | — 0,60 | |
| 4,0,8 | 1,0,8 | 0,00 | |
| 4,0,10 | 0,55 | 0,44 | |
| 4,0,12 | 0,08 | — 0,48 | |
| 5,0,2 | 6,48 | 6,20 | |
| 5,0,4 | 0,17 | — 0,31 | |
| 5,0,6 | 0,46 | — 0,44 | |
| 5,0,8 | 0,13 | 0,02 | |
| 5,0,10 | 0,08 | 0,04 | |
| 6,0,2 | 0,29 | 0,30 | |
| 6,0,4 | 0,13 | 0,02 | |
| 6,0,6 | 1,63 | 1,60 | |
| $\bar{1}$,0,2 | 9,10 | 9,78 | 9,42 |
| $\bar{1}$,0,4 | 5,58 | — 5,82 | — 5,82 |
| $\bar{1}$,06 | 0,13 | 0,10 | 0,76 |
| $\bar{1}$,0,8 | 0,15 | 0,37 | 0,20 |
| $\bar{1}$,0,10 | 0,73 | 0,78 | |
| $\bar{1}$,0,12 | 3,22 | — 3,32 | |
| 1,014 | 2,16 | — 2,66 | |
| $\bar{2}$,0,2 | 4,05 | — 2,72 | — 3,26 |
| $\bar{2}$,0,4 | 4,20 | — 4,37 | 3,97 |
| $\bar{2}$,0,6 | 0,73 | 1,31 | 0,91 |
| $\bar{2}$,0,8 | 1,56 | — 0,61 | — 0,61 |
| $\bar{2}$,0,10 | 0,25 | — 0,28 | |
| $\bar{2}$,0,12 | 0,33 | — 0,24 | |
| 2,0,14 | 2,70 | — 3,34 | |
| $\bar{3}$,0,2 | 6,58 | 6,34 | 6,45 |
| $\bar{3}$,0,4 | 2,20 | 2,25 | 0,36 |
| $\bar{3}$,0,6 | 0,16 | — 0,15 | 0,00 |
| $\bar{3}$,0,8 | 1,85 | — 0,94 | |
| $\bar{3}$,0,10 | 2,96 | — 3,35 | |
| $\bar{3}$,0,12 | 0,14 | 0,47 | |
| $\bar{3}$,0,14 | 0,00 | 0,00 | |
| $\bar{4}$,0,2 | 3,22 | 3,27 | 3,30 |
| $\bar{4}$,0,4 | 5,95 | 5,65 | |

*Naphtazarine B.*
(hOl)

| *hOl* | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ | $\frac{1}{4}F_c(+H)$ |
|---|---|---|---|
| $\bar{4}$,0,6 | 0,36 | — 0,26 | |
| $\bar{4}$,0,8 | 0,24 | 0,33 | |
| $\bar{4}$,0,10 | 0,58 | — 0,54 | |
| $\bar{4}$,0,12 | 0,11 | 0,36 | |
| $\bar{5}$,0,2 | 1,08 | — 0,98 | |
| $\bar{5}$,0,4 | 0,77 | 0,84 | |
| $\bar{5}$,0,6 | 0,60 | 0,09 | |
| $\bar{5}$,0,8 | 0,14 | — 0,33 | |
| $\bar{5}$,0,10 | 0,11 | 0,27 | |
| $\bar{6}$,0,2 | 1,21 | 0,40 | |
| $\bar{6}$,0,4 | 0,74 | — 0,84 | |
| $\bar{6}$,0,6 | 0,12 | 0,09 | |
| $\bar{6}$,0,8 | 0,00 | 0,00 | |

## Bibliographie.


(1) Zahn et Ochweit, *C. A.*, 1928, **22**, p. 3655.
(2) Raudnitz, *Ber.*, 1935, **68**, 1484.
(3) Pauling, Nature de la liaison chimique. Cornell *Univ. Press.*
(4) Palacios et Salvia, *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1934, **32** 49.
(5) W. Shand, Structure Reports, 1947; — H. T. Rogers, *J.A.C.S.*, 1947, **69**, 1506.
(6) Josien et Fuson, *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 331.
(7) Brockmann et Franck, *Naturwiss*, 1955, **42**, 45.
(8) Hadzi, *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 911.
(9) W. Cochran W., *Acta Cris.*, 1951, **4**, 81.
(10) P. W. Hemily, *Mem. Serv. Chim.*, 1953, **38**, 7.
(11) W. Cochran et Dyer, *Acta Cris.*, 1952, **5**, 634.
(12) G. von Eller, *Bull. Soc. fr. Min. Cris.*, 1955, **78**, 157.
(13) Borgen, *Acta, Chem. Scand.*, 1956, **10**, 867.
(14) Golder et Zhdanov, *Doklady. Akad. Nauk.* U.R.S.S., 1958, **118**, 6, 1131.
(15) Watase, Osaki et Nitta, *Japan Chem. Soc.*, 1957, **30 5**, 532.
(16) V. Luzzati, *Acta Crist.*, 1952, **5**, 802.
(17) Cochran, Crystal Structure Determination p. 303
(18) Cruickshank, *Acta Crist.*, 1949, **2**, 154.
(19) Luzzati, *Acta Crist.*, 1953, **6**, 157.

DEUXIÈME PARTIE

## STRUCTURE DE LA FORME A DE LA NAPHTAZARINE

### Naphtazarine A.

#### I. — *Données cristallographiques.*

Nous avons montré dans la partie II que les cristaux de la forme A n'ont pu être obtenus que par sublimation. Ils se présentent sous la forme de paillettes à l'éclat métallique, vert sombre, de 0,02 mm d'épaisseur, 1 mm de large, et jusqu'à 10 mm de long.

Les paramètres, ainsi que ceux trouvés par Borgen (13) et Zhdanov (14) sont réunis dans le tableau VI. Nous y avons ajouté ceux mesurés par Watase, Osaki et Nitta (15) lors de la publication de cette structure en 1957.

TABLEAU VI

| | Ce travail | Borgen | Zhdanov | Watase |
|---|---|---|---|---|
| $a$ | 3,75 ± 0,02 | 3,81 | 3,76 | 3,74 |
| $b$ | 7,66 ± 0,02 | 7,63 | 7,72 | 7,63 |
| $c$ | 14,47 ± 0,05 | 14,52 | 15,20 | 14,53 |
| β | 97° ± 30′ | 97°20′ | 109°36′ | 97°10′ |

Le meilleur cristal que nous avons pu trouver étant une très fine aiguille, peu de taches étaient visibles sur les clichés de rayons X au-delà de $\sin\theta = 0{,}800$. La direction d'allongement de l'aiguille est parallèle à l'axe $\vec{a}$ de la maille. Nous avons pris deux équateurs : $Okl$ et $hOl$. Ce dernier est le résultat de l'exposition d'un cristal coupé, aussi l'intensité des taches obtenues a-t-elle été difficile à estimer.

#### II. — *Détermination de la structure.*

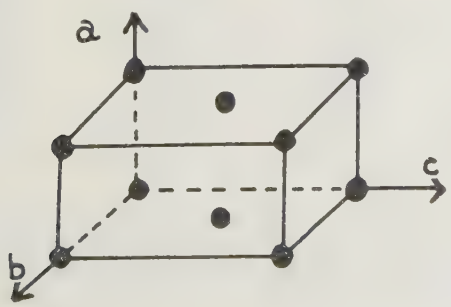
a) *Localisation du centre de symétrie de la molécule.*

Le groupe spatial est $P2_1/c$, avec quatre positions générales :

$$x, y, z \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z \quad \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z.$$

Comme il n'y a que deux molécules dans la maille, nous devons les placer aux centres de symétrie de celle-ci.

Les paramètres de I sont donc : 0,0,0 et $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ et sont indiqués sur le schéma suivant :




b) *Plan de la molécule.*

Le paramètre $a$ est très court (3,75 A), aussi la molécule est-elle très peu inclinée sur le plan (100), où son aspect sera très peu déformé. En conséquence, nous pouvons considérer provisoirement le plan (100) comme étant le plan de la molécule, afin de faciliter le stade suivant de la résolution : l'orientation de la molécule.

c) *Orientation de la molécule.*

Nous avons calculé la fonction de Patterson sur la projection $(Okl)$. Nous avons ensuite superposé le diagramme vectoriel de la molécule avec le plan $(Okl)$.

Nous avons calculé de même la projection $(hOl)$ de la fonction de Patterson. La coordonnée commune $(z)$ des pics de Patterson sur les deux projections nous a permis de trouver la projection de la molécule sur le plan $(hOl)$.

Nous avons relevé ainsi les coordonnées des atomes, et nous avons calculé la densité électronique.

#### III. — *Densité Électronique.*

a) *Projection* $(Oyz)$.

Nous avons calculé successivement plusieurs fonctions $\varphi(y, z)$ et effectué quelques déplacements. La figure 13 montre la dernière de ces projections, où les atomes apparaissent bien résolus.

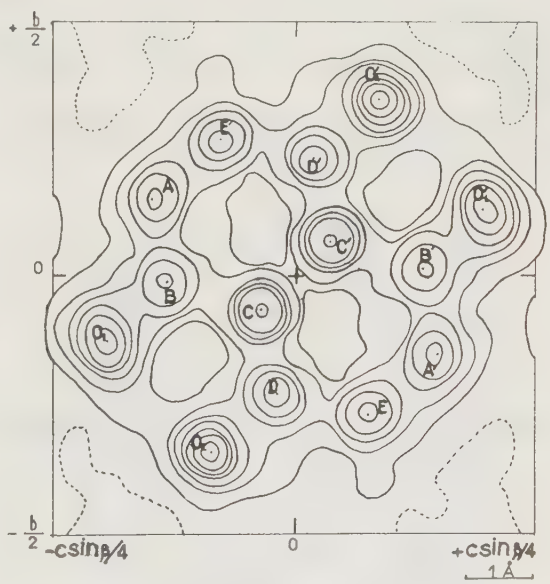



Fig. 13. — Naphtazarine A. Projection $(Oyz)$.
Équidistance des courbes : 1 e.A$^{-2}$.

La comparaison entre les facteurs de structure calculés et observés nous a donné le rapport d'échelle K et le coefficient de température B. K = 1,05 et B = 6,08.

Comme dans le cas de la naphtazarine B le coefficient de

température est très élevé, et est égal à la moyenne des coefficients de température atomiques.

Le coefficient d'erreur $R_1$ est égal à 0,235.

b) *Projection* (*x*Oz).

La figure 14 représente le dernier développement de FOURIER effectué sur cette projection. La superposition des pics de densité électronique est très importante, et nous ne pouvons prétendre localiser les atomes, surtout les carbones A et B ainsi que C et D. Nous aidant de la coordonnée *z* déterminée sur la projection (*Oyz*), et du fait que tous les atomes sont dans un même plan, nous avons déduit approximativement la coordonnée *x* des atomes A, B, C, D. Comparant les F calculés à partir de ces positions avec les F observés, nous avons tiré de leur rapport en fonction de sin θ : K = 0,9 et B = 4,30.

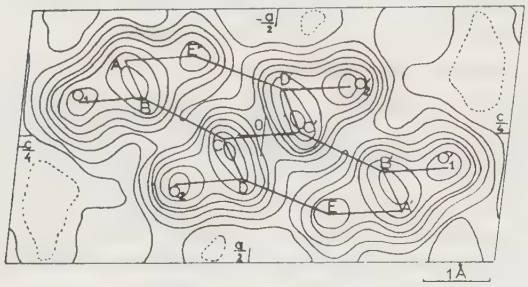



Fig. 14. — Naphtazarine A. Projection (*x*Oz).
Équidistance des courbes : 1 e.A$^{-2}$.

## IV. — *Affinement de la structure.*

Nous avons employé la méthode des séries-différence.

a) *Projection* (*Oyz*).

Nous avons calculé trois séries-différence successives $D_1$, $D_2$, $D_3$.

Dans la série $D_3$, on a affecté un facteur de température pour l'ensemble des carbones et un pour chacun des oxygènes.

La série différence $D_3$ est représentée sur la figure 15. Deux hydrogènes : $H_O$ et $H_E$ sont très bien résolus; $H_A$ a une densité électronique assez faible.

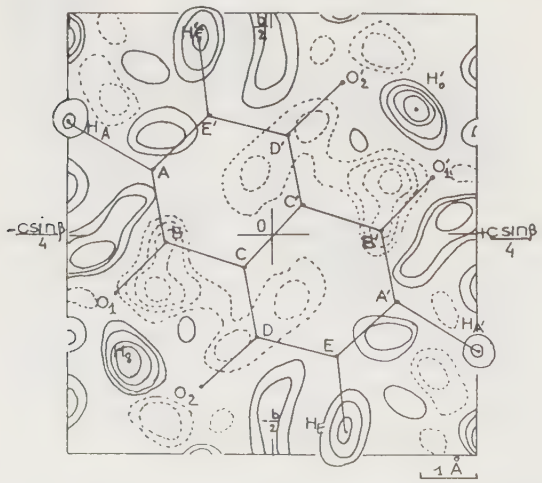



Fig. 15. — Naphtazarine A. Projection (*Oyz*).
Série-différence.
Équidistance des courbes : 0,2 e.A$^{-2}$. Courbe zéro omise.

Les facteurs de structure calculés avec les hydrogènes ont fait tomber le coefficient d'erreur $R_1$ de 0,190 à 0,169. $\Delta r = 0{,}06$ A.

b) *Projection* (*x*Oz).

La série $D_4$ est représentée sur la figure 16. Elle présente encore de forts gradients en dehors des positions atomiques. Ceux-ci sont dus certainement aux difficultés d'estimation des intensités (cristal coupé), et à l'imprécision sur le sens des déplacements (carbones A et B, C et D trop rapprochés.) Nous constatons que l'atome d'oxygène $O_2$ doit avoir un coefficient de température un peu plus fort que celui qui a servi pour le calcul de $D_4$ (B = environ 5,45).

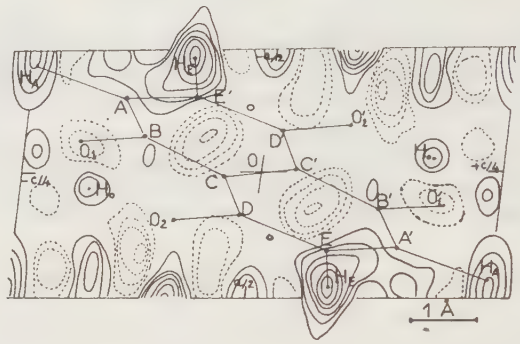



Fig. 16. — Naphtazarine A. Projection (*x*Oz). Série-différence.
Équidistance des courbes : 0,2 e.A$^{-2}$. Courbe zéro omise.

L'hydrogène $H_A$ se trouve dans un pic double dû à l'hydrogène $H_A$ d'une autre molécule. L'hydrogène $H_O$ a une densité trop faible et l'hydrogène $H_E$ une densité trop forte.

$R_1$ ne s'améliore pas beaucoup :

— sans hydrogène : 0,140
— avec hydrogène : 0,135
$\Delta r = 0{,}05$ A.

## V. — *Positions définitives, précision, hydrogènes.*

Le tableau VII donne la liste des paramètres atomiques.

TABLEAU VII

| Atome | *x*/*a* | *y*/*b* | *z*/*c* |
|---|---|---|---|
| A | — 0,303 | 0,156 | — 0,151 |
| B | — 0,149 | — 0,013 | — 0,129 |
| C | 0,014 | — 0,067 | — 0,037 |
| D | 0,173 | — 0,230 | — 0,017 |
| E | 0,317 | — 0,274 | 0,079 |
| $O_1$ | — 0,133 | — 0,128 | — 0,192 |
| $O_2$ | 0,193 | — 0,345 | — 0,084 |
| $H_A$ | — 0,433 | 0,267 | — 0,246 |
| $H_E$ | 0,467 | — 0,450 | 0,083 |
| $H_O$ | 0,067 | — 0,292 | — 0,170 |

Pour déterminer la précision avec laquelle nous avons localisé les atomes, nous avons calculé, comme précédemment, l'erreur moyenne par la méthode de CRUICKSHANK (18). La courbure des différents atomes a été

déterminée :

| | Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ |
|---|---|---|
| Carbone | 45 eA$^{-4}$ | 55 eA$^{-4}$ |
| $O_1$ | 45 — | 63 — |
| $O_2$ | 48 — | 70 — |
| H | 3 — | 4 — |

L'erreur déterminée de cette manière est de :

| | Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ |
|---|---|---|
| Carbone | 0,020 A | 0,018 A |
| $O_1$ | 0,020 A | 0,015 A |
| $O_2$ | 0,018 A | 0,014 A |
| H | 0,250 A | 0,200 A |

et sur les distances, l'erreur est de :

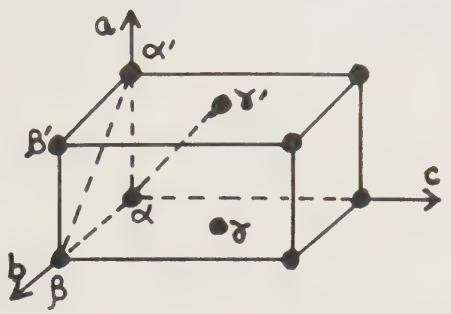
| | | | |
|---|---|---|---|
| C — C | 0,028 A | C — H | 0,200 A |
| C — O | 0,027 A | O — H | 0,200 A |

Les hauteurs des hydrogènes sont :

| | Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ |
|---|---|---|
| $H_A$ | 0,40 eA$^{-2}$ | 0,80 eA$^{-2}$ |
| $H_E$ | 0,60 — | 1,20 — |
| $H_O$ | 0,80 — | 0,50 — |

## VI. — *Description de la structure.*

Les molécules sont disposées dans la maille comme l'indique le schéma suivant :




Les molécules s'empilent le long de l'axe $\vec{a}$ du cristal, dans des plans parallèles d'indices : $h = 1{,}2$, $k = 1$, $l = 1{,}44$. Ces plans font avec le plan $(bOc)$ un angle de 27°15′, et l'angle de leur normale avec l'axe unique est de 68°54′.

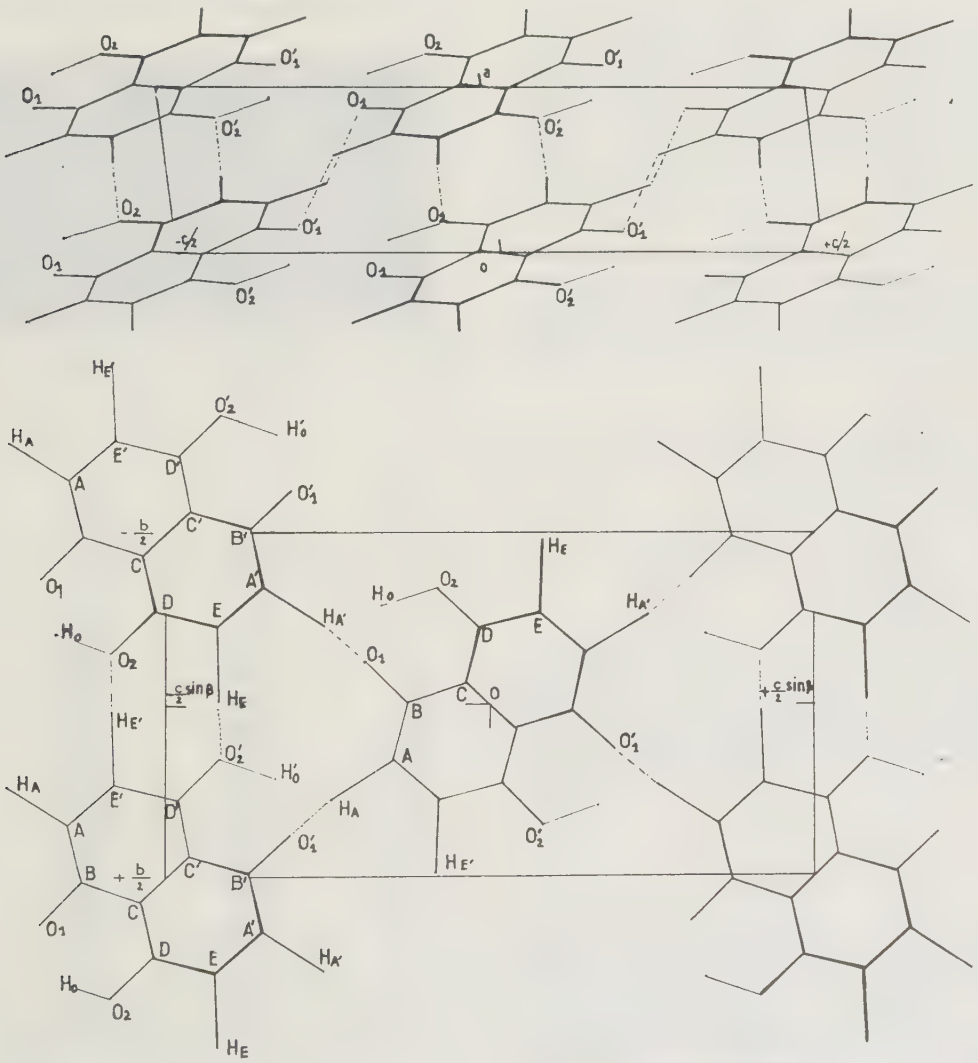


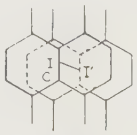

Fig. 17. — Naphtazarine A. .-.-.-.-.-.- contact de van der Waals.

— La distance d'un atome de la molécule $\alpha$ à son homologue dans la molécule $\alpha'$ est égale à 3,75 A.

— Les plans des molécules $\alpha$ et $\beta'$ ne sont écartés que de 0,27 A.

— La distance entre les plans de deux molécules homologues telles que $\alpha$ et $\alpha'$ est de 3,34 A.

— Les molécules $\alpha$ et $\alpha'$ se superposent de la manière suivante :




I-I' = 1,40 A

$\widehat{CII'}$ = 75°

— Distances intermoléculaires.

$O'_2(\alpha) - O'_2(\beta) = 3{,}78$ A
$O_2(\beta) - E'(\alpha') = 3{,}45$ A  $O_2(\beta) - H_{E'}(\alpha') = 2{,}04$ A
$O'_1(\alpha) - A(\gamma') = 3{,}34$ A  $O'_1(\alpha) - H_A(\gamma') = 1{,}85$ A

La distance entre les oxygènes $O_2$ de la molécule $\alpha$ et de la molécule $\beta$ est beaucoup trop élevée pour permettre un contact de van der Waals. Si bien que la cohésion de la structure est due uniquement aux contacts de van der Waals C — H...O entre les molécules $\alpha$ et $\gamma'$ d'une part, et $\beta$ et $\alpha'$ d'autre part.

Nous observons une nette similitude entre les structures des naphtazarines A et B. La figure 17 représente les projections $(Oyz)$ et $(xOz)$ de la maille. Nous avons déplacé l'origine de la maille en $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, de façon à permettre la comparaison directe avec la structure de B représentée figure 15. Ce déplacement de l'origine est dû à ce que nous avons choisi arbitrairement le plan de la molécule A comme étant le plan (1,2 1-1,4) au lieu du plan (-1,2 1 1,4). Les contacts de van der Waals C — H...O sont les mêmes dans les deux structures.

*Aspects de la molécule.*

Le plan de la molécule a été défini comme le plan (1,2 1-1,4). Les atomes s'en écartent de :

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | + 0,025 A | | |
| B | — 0,014 A | $O_1$ | — 0,030 A |
| C | + 0,011 A | $O_2$ | + 0,018 A |
| D | + 0,011 A | | |
| E | — 0,011 A | | |

L'écart moyen est de 0,016 A, inférieur à l'erreur sur les positions atomiques. Cependant l'oxygène $O_2$ paraît assez écarté du plan.

Nous joindrons les résultats sur la configuration de la naphtazarine A à ceux des naphtazarines B et C. Ces résultats sont rassemblés dans la partie VI de ce travail.

## VII. — *Résumé.*

La structure de la naphtazarine sous sa forme cristalline A, appartient au groupe spatial centré $P2_1/c$. Elle a été résolue sur les projections $(Oyz)$ et $(xOz)$ de la maille. Nous avons calculé les projections correspondantes de la densité électronique. Les positions des atomes d'hydrogène ont pu être déterminées grâce à l'existence de pics bien résolus sur les séries-différence.

Nous donnons, figures 18 et 19, les photosommes représentant respectivement $\rho(Oyz)$ et $\rho(xOz)$.

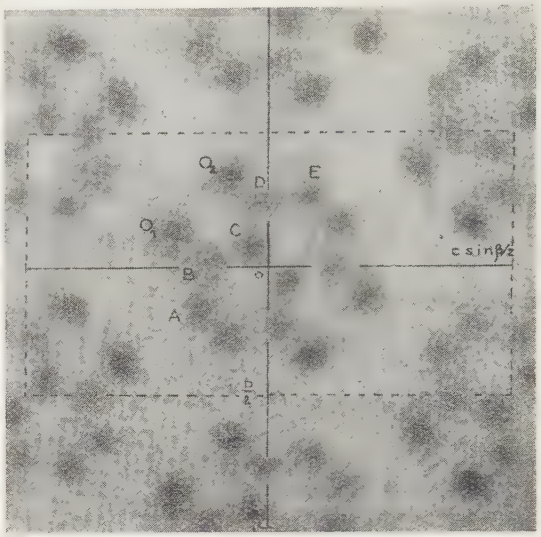



Fig. 18. — Naphtazarine A. Projection $(Oyz)$. Photosomme.

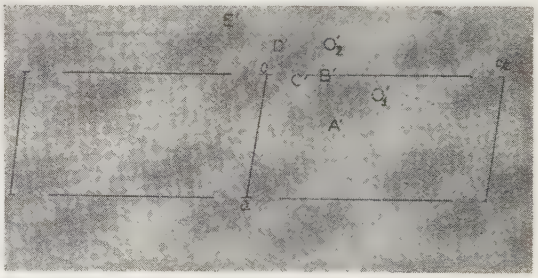



Fig. 19. — Naphtazarine A. Projection $(xOz)$. Photosomme.

*Naphtazarine A*

| $Okl$ | $\frac{1}{4} F_o$ | $\frac{1}{4} F_c$ (*) | $\frac{1}{4} F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 0,0 | | 46 | 49' |
| 2,0 | 5,28 | — 5,32 | — 6,00' |
| 4,0 | 0,25 | — 1,28 | — 0,96 |
| 6,0 | 0,25 | 0,88 | — |
| 8,0 | 0,29 | 0,62 | — |
| 0,2 | 8,20 | 9,03 | 8,20 |
| 0,4 | 5,36 | — 5,30 | — 5,30 |
| 0,6 | 0,57 | 0,74 | 0,40 |
| 0,8 | 1,83 | — 1,69 | — 1,65 |
| 0,10 | 0,76 | 0,73 | — |
| 0,12 | 1,74 | 0,24 | — |
| 0,14 | 0,30 | 0,54 | — |
| 0,16 | 0,26 | 0,00 | |
| 0,18 | 0,85 | 0,00 | |
| 1,1 | 7,42 | 8,44 | 7,67 |
| 1,2 | 2,16 | 2,64 | 2,92 |
| 1,3 | 6,78 | — 5,56 | — 5,56 |

(*) Calculé sans la contribution des hydrogènes.

*Naphtazarine A*

| *Okl* | $\frac{1}{4}$ $F_o$ | $\frac{1}{4}$ $F_c$ | $\frac{1}{4}$ $F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 1,4 | 0,57 | 1,34 | 0,80 |
| 1,5 | 5,90 | 5,42 | 5,72 |
| 1,6 | 6,20 | 5,50 | 5,34 |
| 1,7 | 2,72 | 3,55 | 3,77 |
| 1,8 | 0,24 | — 0,49 | — 0,19 |
| 1,9 | 0,75 | — 0,50 | — 0,50 |
| 1,10 | 0,69 | 1,12 | — |
| 1,11 | 2,06 | — 1,97 | — |
| 1,12 | 2,46 | 2,21 | — |
| 1,13 | 1,54 | — 1,21 | — |
| 1,14 | 0,50 | 0,02 | — |
| 1,15 | 0,28 | 0,21 | — |
| 2,1 | 0,98 | 1,49 | 1,37 |
| 2,2 | 4,14 | — 3,93 | — 3,00 |
| 2,3 | 4,63 | — 4,80 | — 4,34 |
| 2,4 | 0,61 | — 1,40 | — 1,72 |
| 2,5 | 2,92 | 2,24 | 2,54 |
| 2,6 | 1,12 | 1,53 | 1,36 |
| 2,7 | 4,32 | 4,24 | 4,14 |
| 2,8 | 0,88 | 0,33 | 0,22 |
| 2,9 | 0,54 | — 0,10 | — |
| 2,10 | 1,17 | — 1,44 | — |
| 2,11 | 2,34 | 2,09 | — |
| 2,12 | 1,83 | — 2,18 | — |
| 2,13 | 0,30 | 0,03 | — |
| 2,14 | 0,30 | — 0,62 | |
| 2,15 | 0,63 | — 0,71 | — |
| 3,1 | 4,34 | 3,68 | 3,68 |
| 3,2 | 4,25 | 5,41 | 4,90 |
| 3,3 | 2,30 | 2,54 | 2,40 |
| 3,4 | 1,78 | 1,37 | 1,27 |
| 3,5 | 6,20 | 6,80 | 6,70 |
| 3,6 | 3,06 | 2,31 | 2,46 |
| 3,7 | 1,70 | — 1,97 | — 1,88 |
| 3,8 | 1,39 | — 1,39 | — |
| 3,9 | 0,82 | 0,83 | — |
| 3,10 | 0,30 | — 1,13 | — |
| 3,11 | 0,31 | — 0,07 | — |
| 3,12 | 0,30 | 0,07 | — |
| 3,13 | 0,30 | — 0,07 | — |
| 3,14 | 0,59 | — 0,52 | — |
| 4,1 | 2,88 | 2,22 | 2,55 |
| 4,2 | 3,10 | 3,57 | 3,31 |
| 4,3 | 2,75 | 2,60 | 2,71 |
| 4,4 | 0,24 | 0,59 | 0,68 |
| 4,5 | 0,24 | — 0,28 | — 0,24 |
| 4,6 | 0,26 | — 0,33 | — |
| 4,7 | 0,26 | — 0,37 | — |
| 4,8 | 2,02 | 2,15 | — |
| 4,9 | 0,79 | 0,94 | — |
| 4,10 | 0,31 | — 0,17 | — |
| 4,11 | 0,45 | — 0,13 | — |
| 4,12 | 0,30 | — 0,19 | — |
| 4,13 | 0,27 | — 0,27 | — |
| 5,1 | 0,3 | — 0,3 | |

(Okl). (suite)

| Okl | $\frac{1}{4}$ $F_o$ | $\frac{1}{4}$ $F_c$ (*) | $\frac{1}{4}$ $F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 5,2 | 0,8 | — 0,7 | |
| 5,3 | 0,3 | — 0,1 | |
| 5,4 | 0,7 | — 0,4 | |
| 5,5 | 0,3 | — 0,3 | |
| 5,6 | 0,3 | — 0,3 | |
| 5,7 | 1,7 | 2,0 | |
| 5,8 | 3,0 | 3,1 | |
| 5,9 | 0,6 | 0,7 | |
| 5,10 | 1,8 | 1,9 | |
| 5,11 | 0,3 | — 0,6 | |
| 5,12 | 0,3 | — 0,2 | |
| 6,1 | 0,6 | 0,4 | |
| 6,2 | 1,1 | — 1,5 | |
| 6,3 | 2,1 | 2,4 | |
| 6,4 | 2,4 | — 2,5 | |
| 6,5 | 1,5 | 0,8 | |
| 6,6 | 0,3 | 0,0 | |
| 6,7 | 0,9 | — 0,2 | |
| 6,8 | 0,3 | 0,5 | |
| 6,9 | 0,6 | 0,7 | |
| 6,10 | 0,3 | — 0,3 | |
| 7,1 | 0,9 | — 0,3 | |
| 7,2 | 0,8 | 0,3 | |
| 7,3 | 1,7 | 2,0 | |
| 7,4 | 0,6 | 0,8 | |
| 7,5 | 0,3 | — 0,4 | |
| 7,6 | 0,3 | — 0,4 | |
| 7,7 | 0,3 | 0,2 | |
| 7,8 | 0,4 | — 0,5 | |
| | | — 0,5 | |
| 8,1 | 0,4 | | |
| 8,2 | 0,3 | — 0,3 | |
| 8,3 | 0,9 | — 0,8 | |
| 8,4 | 0,3 | — 0,1 | |
| 8,5 | 0,6 | — 0,4 | |

(*hOl*)

| *hOl* | $\frac{1}{4}$ $F_o$ | $\frac{1}{4}$ $F_c$ | $\frac{1}{4}$ F (+ H) |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 10,8 | 11,9 | 11,1 |
| 2,0 | 4,9 | — 5,6 | — 5,3 |
| 3,0 | 1,3 | — 1,4 | — 1,5 |
| 4,0 | 0,4 | 0,0 | |
| 1,2 | 4,47 | — 3,95 | — 3,70 |
| 1,4 | 9,82 | 9,72 | 9,00 |
| 1,6 | 4,35 | 3,69 | 4,30 |
| 1,8 | 1,06 | — 1,50 | — 1,50 |
| 1,10 | 0,40 | 1,10 | 1,10 |
| 1,12 | 1,30 | — 0,20 | — |
| 1,14 | 0,40 | 0,30 | — |
| 1,16 | 0,30 | 0,00 | — |

(*hOl*)

| *hOl* | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ | $\frac{1}{4}F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| 2,2 | 1,2 | 0,3 | 0,5 |
| 2,4 | 8,1 | 7,8 | 7,8 |
| 2,6 | 1,1 | 1,0 | 0,9 |
| 2,8 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| 2,10 | 1,6 | — 1,4 | — |
| 2,12 | 1,5 | — 1,8 | — |
| 2,14 | 0,3 | 0,7 | — |
| 3,2 | 0,4 | — 0,2 | — 0,2 |
| 3,4 | 0,5 | 0,2 | 0,2 |
| 3,6 | 0,5 | — 0,5 | |
| 3,8 | 0,4 | 0,0 | |
| 3,10 | 1,5 | — 1,2 | |
| 3,12 | 0,3 | 0,0 | |
| 4,2 | 0,4 | — 0,2 | |
| 4,4 | 0,4 | 0,0 | |
| 4,6 | 0,4 | — 0,3 | |
| 4,8 | 0,2 | 0,0 | |
| $\bar{1}$,2 | 10,4 | 10,3 | 10,1 |
| $\bar{1}$,4 | 5,8 | — 6,2 | — 6,2 |
| $\bar{1}$,6 | 0,3 | — 0,3 | + 0,6 |
| $\bar{1}$,8 | 0,3 | 0,3 | 0,0 |
| $\bar{1}$,10 | 1,3 | 0,5 | 0,5 |
| $\bar{1}$,12 | 3,8 | — 2,8 | — 2,8 |
| $\bar{1}$,14 | 2,8 | — 2,4 | |
| $\bar{1}$,16 | 0,4 | 0,3 | |
| $\bar{1}$,18 | 0,3 | — 0,5 | |
| $\bar{2}$,2 | 1,9 | — 1,3 | — 1,6 |
| $\bar{2}$,4 | 3,2 | — 2,6 | — 2,5 |

(*hOl*)

| hOl | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ | $\frac{1}{4}F_c$ (+ H) |
|---|---|---|---|
| $\bar{2}$,6 | 0,4 | 0,8 | 0,5 |
| $\bar{2}$,8 | 1,4 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{2}$,10 | 0,4 | 0,2 | 0,1 |
| $\bar{2}$,12 | 1,3 | — 1,4 | — |
| $\bar{2}$,14 | 3,3 | — 3,7 | — |
| $\bar{2}$,16 | 0,6 | — 0,6 | — |
| $\bar{3}$,2 | 0,9 | 0,9 | 1,0 |
| $\bar{3}$,4 | 0,4 | — 0,3 | — 0,2 |
| 3,6 | 0,5 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{3}$,8 | 2,0 | — 1,5 | — |
| $\bar{3}$,10 | 1,9 | — 1,9 | — |
| $\bar{3}$,12 | 0,4 | 0,7 | — |
| $\bar{3}$,14 | 0,6 | — 0,3 | — |
| 3,16 | 0,2 | — 0,7 | — |
| $\bar{4}$,2 | 1,6 | 1,7 | — |
| $\bar{4}$,4 | 1,4 | 1,2 | — |
| $\bar{4}$,6 | 0,4 | — 0,2 | — |
| $\bar{4}$,8 | 0,5 | — 0,4 | — |
| $\bar{4}$,10 | 0,8 | — 1,2 | — |

Bibliographie *(suite)*.

(13) Borgen, *Acta Chem. Scand.*, 1956, **10**, 867.
(14) Golder et Zhdanov, *Doklady. Akad. Nauk.* U.R.S.S., 1958 **118**, 6, 1131.
(15) Watase, Osaki et Nitta, *Japan Chem. Soc.*, 1957, **30**, (5) 532.
(18) Cruickshank, *Acta, Crist.*, 1949, **2**, 154.

## STRUCTURE DE LA FORME C DE LA NAPHTAZARINE. CONCLUSION.

### Naphtazarine C.

I. — *Données cristallographiques.*

Les cristaux, dont nous avons décrit la préparation (voir partie III), se présentent sous la forme de prismes hexagonaux rouge vif, allongés suivant l'axe $\vec{a}$.

Les paramètres sont :

TABLEAU VIII

| | Ce travail | Borgen (13) | Zhdanov (14) |
|---|---|---|---|
| $a$ | 7,906 ± 0,005 A | 7,90 A | 7,92 A |
| $b$ | 7,324 ± 0,005 A | 7,27 A | 7,26 A |
| $c$ | 14,05 ± 0,01 A | 15,26 A } P $2_1$ | 13,80 A |
| β | 96°35 ± 6′ | 115° } $c$ | 96° |

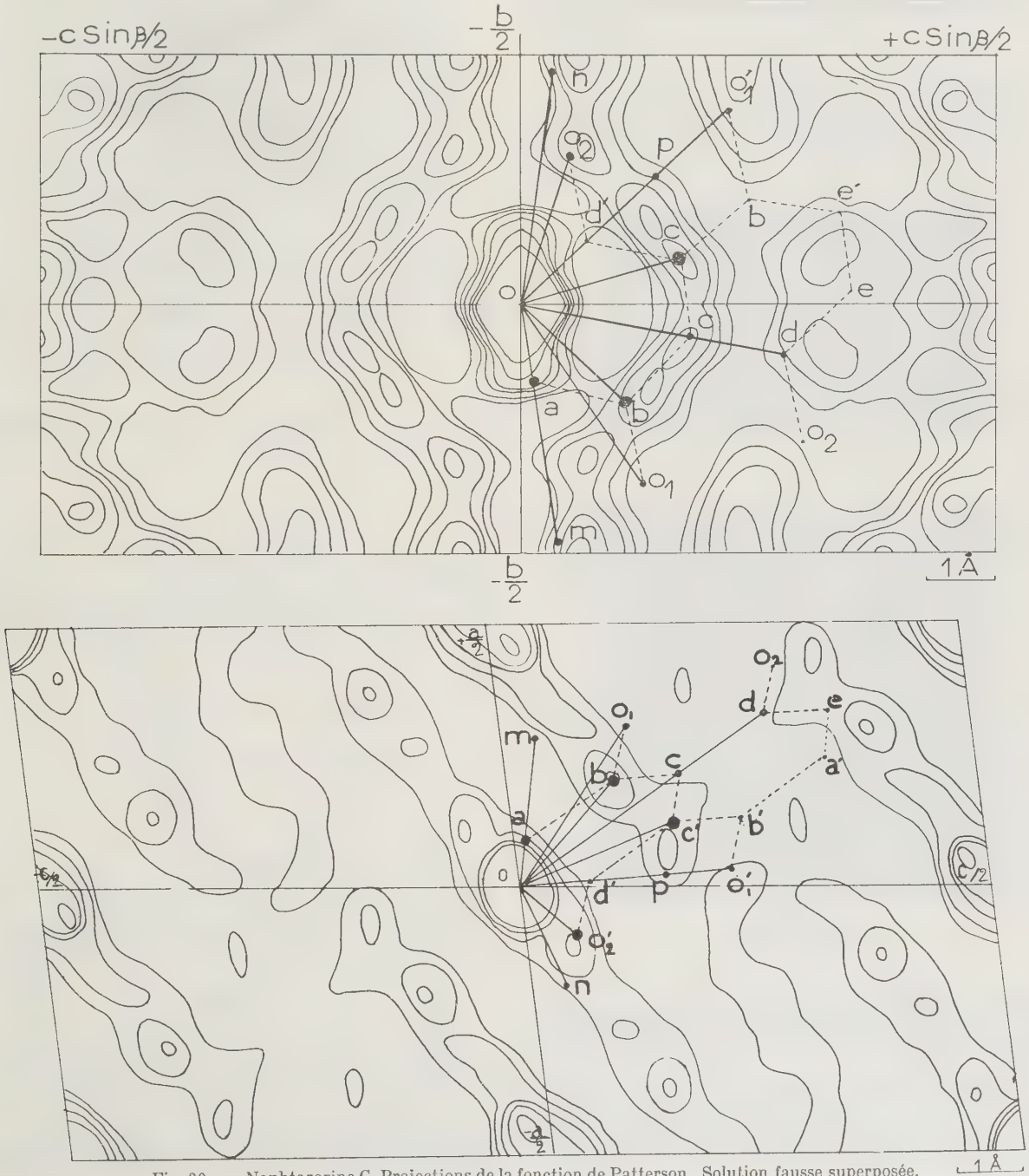



Fig. 20. — Naphtazarine C. Projections de la fonction de Patterson. Solution fausse superposée.

Tout le réseau réciproque, jusqu'à sin $\theta/\lambda = 0{,}65$ a été exploré par rotation de cristaux autour des axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Le groupe spatial est $P2_1/n$, avec quatre positions générales :

$$x, y, z \quad \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$$

Le nombre de molécules dans la maille est quatre, d'après la densité (mesurée : 1,58 calculée : 1, 565).

### II. — *Résolution de la structure.*

Contrairement à ce que nous avions observé pour les formes A et B de la naphtazarine, il y a, dans le cas présent, autant de molécules que de positions générales. A priori, la molécule se placera donc en position générale, et n'aura pas de symétrie imposée.

Nous pouvons alors traiter ce cristal indépendamment des résultats déjà obtenus pour les structures A et B (molécule centrée). Les conclusions n'en seront que plus objectives.

Les étapes de la résolution de la structure sont, cette fois :

— la détermination du plan de la molécule;
— l'orientation de la molécule dans ce plan;
— la localisation du point I (centre — ou non — de symétrie de la molécule).

a) *Plan de la molécule.*

La réflexion $(\bar{4}23)$ a l'intensité la plus forte de la structure. Tous les atomes sont donc pratiquement en phase, ce qui leur impose d'être situés approximativement dans un plan parallèle au plan (423). Ce plan est peu incliné (30°) environ sur le plan $(Oyz)$. La molécule se projettera donc sans grande déformation sur ce plan.

b) *Orientation de la molécule.*

Une première étude a été faite sur les projections $(Okl)$ et $(hOl)$ de la fonction de Patterson. Elle nous conduisait à une seule interprétation possible (voir fig. 20). La seule hypothèse en bon accord à la fois avec l'orientation choisie et les facteurs de structure observés, a conduit à une représentation électronique plausible, mais qu'il a été impossible d'affiner.

Nous avons abordé alors l'étude de la fonction de Patterson à trois dimensions.

Nous avons relevé la section de cette fonction par le plan $(\bar{4}23)$ parallèle au plan de la molécule. En superposant le diagramme vectoriel de la molécule (voir fig. 1) sur ce plan, nous avons trouvé deux orientations possibles que nous avons appelées I et II, disposées à 60° l'une par rapport à l'autre (voir fig. 21). Pour lever cette ambiguïté d'orientation, nous avons analysé quantitativement la fonction de Patterson.

Nous savons qu'un pseudo-atome O — O est environ 2,5 fois plus haut qu'un pseudo-atome C — C, et que la hauteur d'un pic C — O est 1,5 fois supérieure à celle d'un pic C — C, soit :

$$\begin{aligned} C - C &\neq 2\,u \\ C - O &\neq 3\,u \\ O - O &\neq 5\,u \end{aligned}$$

$u$ étant une unité arbitraire.

Dans ce cas, les pics théoriques les plus proches de l'origine correspondant uniquement à des distances intramoléculaires (fig. 1) sont :

$$a = 18\,u \quad b = 20\,u \quad c' = 22\,u \quad O'_2 = 20\,u \quad d' = 8\,u.$$

Nous avons schématisé ci-dessous, en (α) les pics observés sur le plan $(\bar{4}23)$ du Patterson, en (β) et en (γ) les positions des pics théoriques correspondant respectivement à l'orientation I et à l'orientation II. Dans le tableau qui suit, nous comparons les hauteurs de ces différents pics.

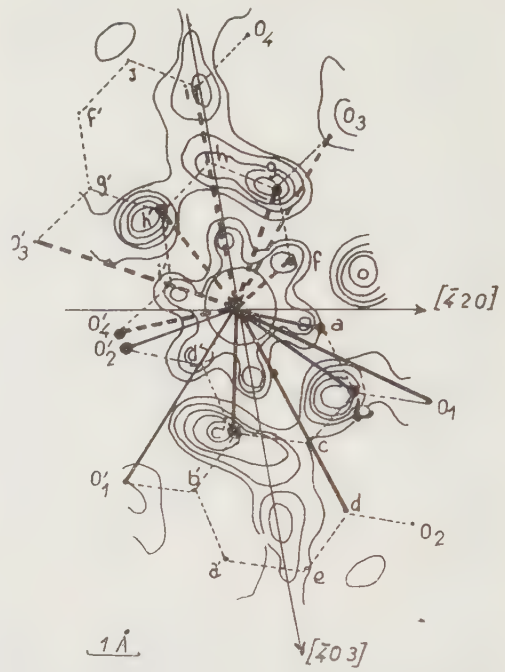



Fig. 21. — Naphtazarine C. Section par le plan $(\bar{4}23)$ de la fonction de Patterson. Contours arbitraires.

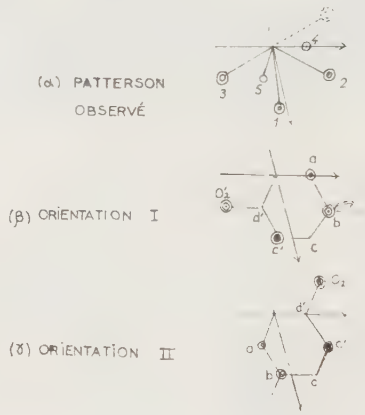



TABLEAU IX

| Pseudo-atome | Orien. I | Orien. II |
|---|---|---|
| 1 390 e²A⁻³ | $c' = 22\,u$ | $b = 20\,u$ |
| 2 390 — | $b = 20\,u$ | $c' = 22\,u$ |
| 3 370 — | $O'_2 = 20\,u$ | $O'_2 = 20\,u$ |
| 4 280 — | $a = 18\,u$ | $d' = 8\,u$ |
| 5 280 — | $d' = 8\,u$ | $a = 18\,u$ |

Nous constatons que :

— Les pics observés (1) et (2) sont égaux entre eux ainsi que les pics (4) et (5).

— Le pic (4) est trop faible pour être égal au pic (*a*) de l'orientation I, et trop élevé pour représenter le pic *d'*. C'est l'inverse dans le cas de l'orientation II. Tout se passe comme si ces pics étaient la moyenne des pics correspondant aux deux orientations.

La solution est donc la suivante; il existe deux orientations simultanées de la molécule dans la maille. Ceci ne peut aller de pair avec l'ensemble — (nombre de molécules dans la maille et groupe spatial) — que si les quatre molécules se divisent en deux groupes indépendants l'un de l'autre. Nous sommes donc amenés à placer deux fois deux molécules en positions spéciales, ce qui donne les pics suivants :

TABLEAU X

| | Hauteurs observées | Solution |
|---|---|---|
| 1 | 390 $e^2.A^{-3}$ | $(c' + b)/2 = 21\ u$ |
| 2 | 390 — | $(b + c')/2 = 21\ u$ |
| 3 | 370 — | $(O'_2 + O'_2)/2 = 20\ u$ |
| 4 | 280 — | $(a + d)/2 = 13\ u$ |
| 5 | 280 — | $(d' + a)/2 = 13\ u$ |

c) *Localisation des centres* I.

Nous sommes ramenés au problème des formes A et B de la naphtazarine.

En effet, les molécules se placent aux centres de symétrie de la maille. Les positions spéciales du groupe $P2_1/n$ sont :

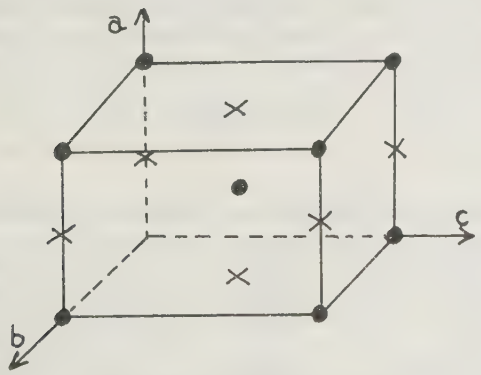
$$2: \quad 0,\ 0,\ 0 \quad \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} \qquad (a)$$

$$2: \quad \frac{1}{2},\ 0,\ 0 \quad 0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} \qquad (b)$$

$$2: \quad 0,\ 0,\ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0 \qquad (c)$$

$$2: \quad \frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2} \quad 0,\ \frac{1}{2},\ 0 \qquad (d)$$

Nous pouvons toujours placer deux molécules avec l'orientation I dans les positions (*a*). Des considérations stériques, jointes à l'analyse de Patterson, nous ont fait choisir les positions (*b*) pour placer les molécules ayant l'orientation II.




● : orientation I
× : orientation II.

Parallèlement à l'axe $\vec{a}$, les molécules forment des empilements dans des plans parallèles au plan ($\bar{4}23$), et s'orientent alternativement à 60° l'une de l'autre.

Connaissant ainsi la position dans l'espace, le plan et l'orientation des molécules, nous avons pu relever les coordonnées atomiques.

Les atomes de la molécule ayant l'orientation I s'appelleront A,B,C,D,E,$O_1$, $O_2$; ceux de la molécule ayant l'orientation II : F, G, H, I, J, $O_3$, $O_4$.

III. — *Densité électronique.*

Sur la projection (*Oyz*) les molécules vont se projeter peu déformées, mais confondues. Sur le plan (*xOz*), les molécules cette fois bien distinctes, se projetteront sous une forme très allongée, forme encore plus étirée sur le plan (*xy*O). Il sera donc difficile de séparer les atomes. Nous avons dû, par conséquent, procéder à la détermination précise des paramètres atomiques dans l'espace. Nous avons utilisé pour cela la méthode des projections généralisées [Cochran (27)] à l'aide du photosommateur harmonique de von Eller.

a) *Projections (xOz) et (Oyz).*

La photosomme de la figure 22 montre clairement les orientations I et II des molécules sur la projection (*xOz*). La figure 23, qui correspond à la projection (*Oyz*), montre bien l'impossibilité de distinguer les différents atomes sur cette projection.

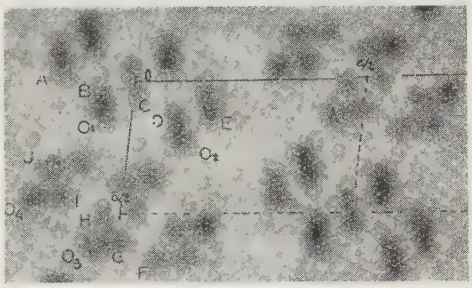



Fig. 22. — Naphtazarine C. Projection (*xOz*). Photosomme.

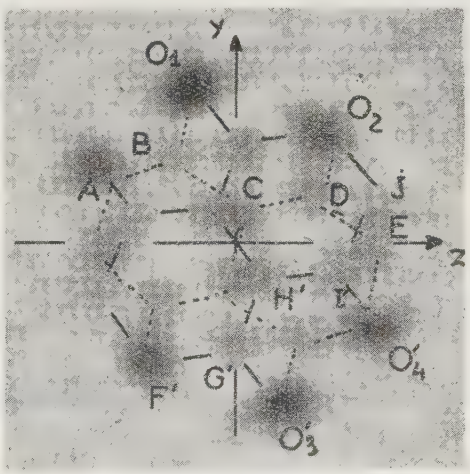



Fig. 23. — Naphtazarine C. Projection (*Oyz*). Photosomme.

*b*) *Projections généralisées.*

Nous nous sommes servis des paramètres atomiques calculés sur la projection (*xOz*) pour déterminer les cotes des atomes et choisir les strates (HOO) favorables à la séparation des atomes.

La section-projection $C_1$ (*yz*) de la figure 24 montre de façon frappante les deux anneaux de naphtalène I et II superposés, l'un en négatif, l'autre en positif. Les atomes absents ou peu nets sur cette projection se trouvent sur $S_1$ (*yz*).

Nous avons relevé les coordonnées $y$ et $z$ des atomes sur ces différents développements. L'écart est très faible, d'un développement de FOURIER à un autre. Nous nous sommes servis des valeurs moyennes de $y$ mesurées sur les densités électroniques $\rho_1\ (yz)$ pour calculer les projections généralisées $\rho_K\ (xz)$.

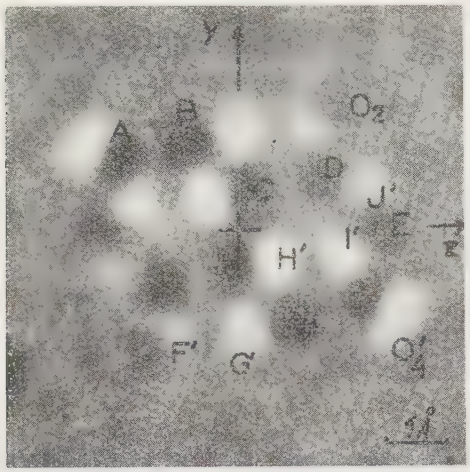



Fig. 24. — Naphtazarine C. Projection généralisée $C_1(yz)$.

Les valeurs de $x$ et $z$ trouvées ne diffèrent que de quelques millièmes de maille.

c) *Projection limitée.*

Il est avantageux, dans certains cas, de pouvoir ne projeter qu'une partie de la maille sur un plan particulier. Ainsi, dans le cas d'une projection parallèlement à l'axe $\vec{a}$, il apparaît souhaitable de projeter seulement l'espace contenu entre les plans de cote $x = -a/4$ et $x = +a/4$ sur le plan $x = 0$. De cette manière, nous obtiendrons seulement les molécules de type I projetées sur l'origine de la maille, et seulement les molécules de type II au centre de la maille. La faible inclinaison du plan des molécules permettra une bonne représentation de la densité électronique.

Si $\rho_{12}\ (yz)$ est la projection sur le plan $(Oyz)$ de la partie de la maille située entre les plans de cote $x_1$ et $x_2$, on a :

$$\rho_{12}(yz) = \int_{x_1}^{x_2} \rho\ (xyz)\ a\ dx$$

formule qui, développée, donne l'équation suivante, pour notre groupe spatial $P2_1/n$ :

$$\rho_{12}(yz) = \frac{1}{A(a)} \Sigma\Sigma \frac{F_{hkl}}{\pi h} \sin \pi h (x_1 - x_2) \cos 2\pi \left( h \frac{x_1 + x_2}{2} + ky + lz \right) \quad (1)$$

Prenons $x_1 = -a/4\ \ x_2 = +a/4$. Le calcul se réduit à :

$$\rho_{12}(yz) = \frac{K}{A(a)} \Sigma\Sigma \frac{F_{hkl}}{\pi h} \cos 2\pi\ (ky + lz)$$

avec

$K = +1$ pour les strates $H = 1, H = 5$
$K = -1$ — — — $H = 3, H = 7$

L'équateur se développe suivant la formule :

$$\rho_{12}(yz) = \frac{1}{A_a} \Sigma\Sigma \frac{F\,(Okl)}{2} \cos 2\pi\ (ky + lz)$$

Seules interviennent les strates impaires, la fonction (1) s'annulant pour les strates paires. Nous aurons un très grand nombre de facteurs de structure entrant en jeu dans le développement de cette projection limitée; la précision des coordonnées atomiques en sera d'autant plus grande.

La figure 25 représente le résultat. La légère irrégularité du fond provient, d'abord d'une structure qui n'en est qu'au premier stade de l'affinement, et ensuite de quelques réflexions dont l'intensité a été surestimée. On distingue cependant très nettement la molécule d'orientation I à l'origine, et la molécule d'orientation II à $y = \frac{1}{2}\ z = \frac{1}{2}$.

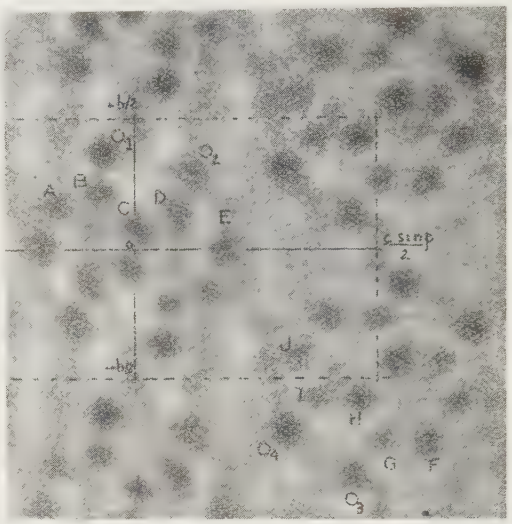



Fig. 25. — Naphtazarine C. Projection limitée sur le plan $(Oyz)$.

Nous voyons également qu'un des oxygènes est plus élevé que l'autre dans chaque molécule. Bien que ce phénomène soit identique à celui observé dans les structures des formes A et B de la naphtazarine, l'affinement (qui devrait se poursuivre à trois dimensions) ne nous permet pas, au stade actuel de tenir cette différence électronique pour réelle.

## IV. *Coordonnées atomiques — précision.*

Nous avons fait la moyenne des coordonnées $x$ et $z$ sur les projections $\rho_0\ (xz)$, $C_2\ (xz)$, $S_2\ (xz)$. Nous avons agi de même pour les coordonnées $y$ et $z$, relevées sur les projections $C_1\ (yz)$, $S_1\ (yz)$ et sur la projection limitée $\rho_{lim}\ (yz)$. Nous avons combiné entre elles, les valeurs du paramètre commun $z$ et les coordonées définitives $x$, $y$, $z$, ont été réunies dans le tableau XI.

TABLEAU XI

| | | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
|---|---|---|---|---|
| mol. I | A ..... | — 0,040 | 0,167 | — 0,152 |
| | B ..... | 0,052 | 0,213 | — 0,068 |
| | C ..... | 0,042 | 0,086 | 0,004 |
| | D ..... | 0,136 | 0,125 | 0,097 |
| | E ..... | 0,120 | — 0,007 | 0,174 |
| | $O_1$ ..... | 0,134 | 0,374 | — 0,058 |
| | $O_2$ ..... | 0,212 | 0,288 | 0,116 |
| mol. II | F ..... | 0,687 | 0,238 | 0,095 |
| | G ..... | 0,612 | 0,238 | — 0,005 |
| | H ..... | 0,510 | 0,077 | — 0,037 |
| | I ..... | 0,430 | 0,070 | — 0,128 |
| | J ..... | 0,334 | — 0,090 | — 0,157 |
| | $O_3$ ..... | 0,629 | 0,368 | — 0,053 |
| | $O_4$ ..... | 0,442 | 0,197 | — 0,190 |

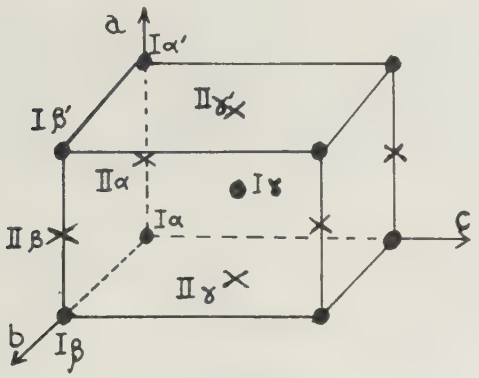
L'écart sur les coordonnées relevées de cette manière est de l'ordre de deux millièmes de maille, ce qui correspond à une erreur d'environ 0,02 A sur les positions atomiques. L'erreur sur une distance atomique ne dépasse pas ainsi 0,07 A.

Le facteur d'erreur a été calculé pour les équateurs $(xOz)$ et $(Oyz)$. Les résultats sont les suivants :

| | Sur $(Oyz)$ | Sur $(xOz)$ | A trois dimensions |
|---|---|---|---|
| $\Delta r_i$ | 0,07 A | 0,08 A | 0,08 A |
| $R_1$ | 0,240 | 0,290 | 0,270 |

## V. — *Description de la structure.*

Les molécules sont disposées dans la maille comme l'indique le schéma suivant :




● : orientation I
× : orientation II.

Les molécules forment des empilements I-II-I-II... le long de l'axe $\vec{a}$ du cristal. Les molécules I et II se trouvent dans des plans sensiblement parallèles. Le plan de la molécule I a pour indices : $h = -2{,}16$, $k = 1$, $l = 1{,}57$, et forme avec le plan $(b0c)$ un angle de 35°.

La molécule II est située dans le plan d'indices; $h = -2{,}10$, $k = 1$, $l = 1{,}68$. Ce plan fait un angle de 35°56′ avec le plan $(b0c)$. Les normales aux plans I et II font le même angle (64°) avec l'axe $\vec{b}$.

La distance entre deux plans successifs est de 3,40 A.

Les molécules telles que I α et II β sont situées dans un même plan. En effet, la distance entre ces plans n'est que de 0,03 A, distance inférieure à l'erreur moyenne probable (0,07 A maximum).

a) *Distances et liaisons intermoléculaires.*

Rappelons que la distance suffisante pour établir un contact de van der Waals est de 3,0 A environ entre oxygènes, et de 3,40 A entre un oxygène et le carbone d'un groupe CH, la distance permise entre O et H étant alors de 2,40 A environ.

— Distances entre molécules dont les centres sont situés dans un même plan, parallèle au plan $(Oyz)$ :

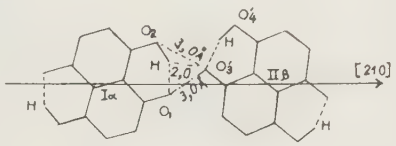
$O_1$(I α) — $O'_1$(II β) ..... 3,48 A
$O_3$(II α) — $O'_3$(II β) ..... 3,21 A
$O_2$(I α) — $O_4$ (II γ) ..... 3,70 A
$O_3$(II α) — F′ (II β) ..... 3,79 A

Toutes ces distances sont supérieures à celles qui permettraient une liaison de van der Waals.

— Entre molécules I α et II β, situées dans un même plan.

$O_1$(I α) — $O'_3$ (II β) ..... 2,97 A
$O_2$(I α) — $O'_3$ (II β) ..... 2,99 A
$O_1$(I α) — F′ (II β) ..... 3,26 A
$O_1$(I α) — $H_{F'}$(II β) ..... 2,42 A

Ces distances se retrouvent évidemment pour les ensembles de molécules II α — I β. On voit qu'elles sont égales ou même inférieures aux distances imposées pour une liaison de van der Walls. En particulier, on peut noter la disposition très remarquable de l'ensemble $O'_3$ (II β) — $O_1$ (I α) — $O_2$ (I α). Si nous admettons (voir conclusion) que l'atome d'oxygène $O_2$ est celui du groupe OH, et si nous supposons l'hydrogène entre $O_1$ et $O_2$ situé comme dans les structures A et B, nous avons l'arrangement suivant :




Cette disposition suggère que l'hydrogène prend part aux liaisons $O'_3$ — $O_1$ et $O'_3$ — $O'_2$, la distance $O'_3$ — H étant de 2,0 A. Ce cas a été cité par Pauling (3) et par Mme H. v. Eller-Pandraud (22). Ces liaisons fortes entre molécules donnent une très grande stabilité à l'édifice cristallin de la forme C.

— Entre molécules I α et I γ :

$O_2$(I α) — E′ (I γ) ..... 3,44 A
$O_2$(I α) — A (I γ) ..... 3,55 A
$O_2$(I α) — $H_{E'}$ (I γ) ..... 2,67 A
$O_2$(I α) — $H_A$ (I γ) ..... 2,97 A

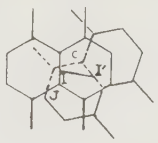
On peut affirmer que la molécule I située en γ est en contact avec l'oxygène $O_2$ (I α) par l'intermédiaire du groupement CH situé en E′ (γ). Par contre, la distance de $O_2$ (I α) à $H_A$ (I γ) étant non seulement trop grande, mais encore A — $H_A$ n'étant pas vraiment dirigé vers $O_2$, une liaison de van der Waals $O_2$ (I α) — $H_A$ — A (I γ) est improbable.

— Entre molécules II α et II γ′ :

$O_4$(II γ′) — F (II α) ..... 3,43 A
$O_4$(II γ′) — J′ (II α) ..... 3,24 A
$O_4$(II γ′) — $H_F$ (II α) ..... 2,84 A
$O_4$(II γ′) — $H_{J'}$(II α) ..... 2,52 A

Il y a donc contact entre ces deux molécules par l'intermédiaire de $H_J$, certainement, mais peu probablement par $H_F$.

— La molécule II vient s'équilibrer au-dessus de la molécule I de la manière suivante :




I — I′ = 2,20 A
$\widehat{JII'}$ = 33°
$\widehat{CII'}$ = 33°

b) *Aspect des molécules* I *et* II.

Nous avons calculé les écarts entre les atomes et le

plan moyen de la molécule à laquelle ils appartiennent : molécule II :
molécule I :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A | + 0,05 A | | F | — 0,01 A | |
| B | — 0,01 A | | G | — 0,02 A | |
| C | + 0,01 A | | H | — 0,02 A | |
| D | — 0,03 A | | I | + 0,01 A | |
| E | + 0,04 A | moyenne : 0,025 A | J | — 0,02 A | moyenne : 0,015 A |
| $O_1$ | 0,00 A | | $O_3$ | + 0,02 A | |
| $O_2$ | + 0,02 A | | $O_4$ | 0,00 A | |

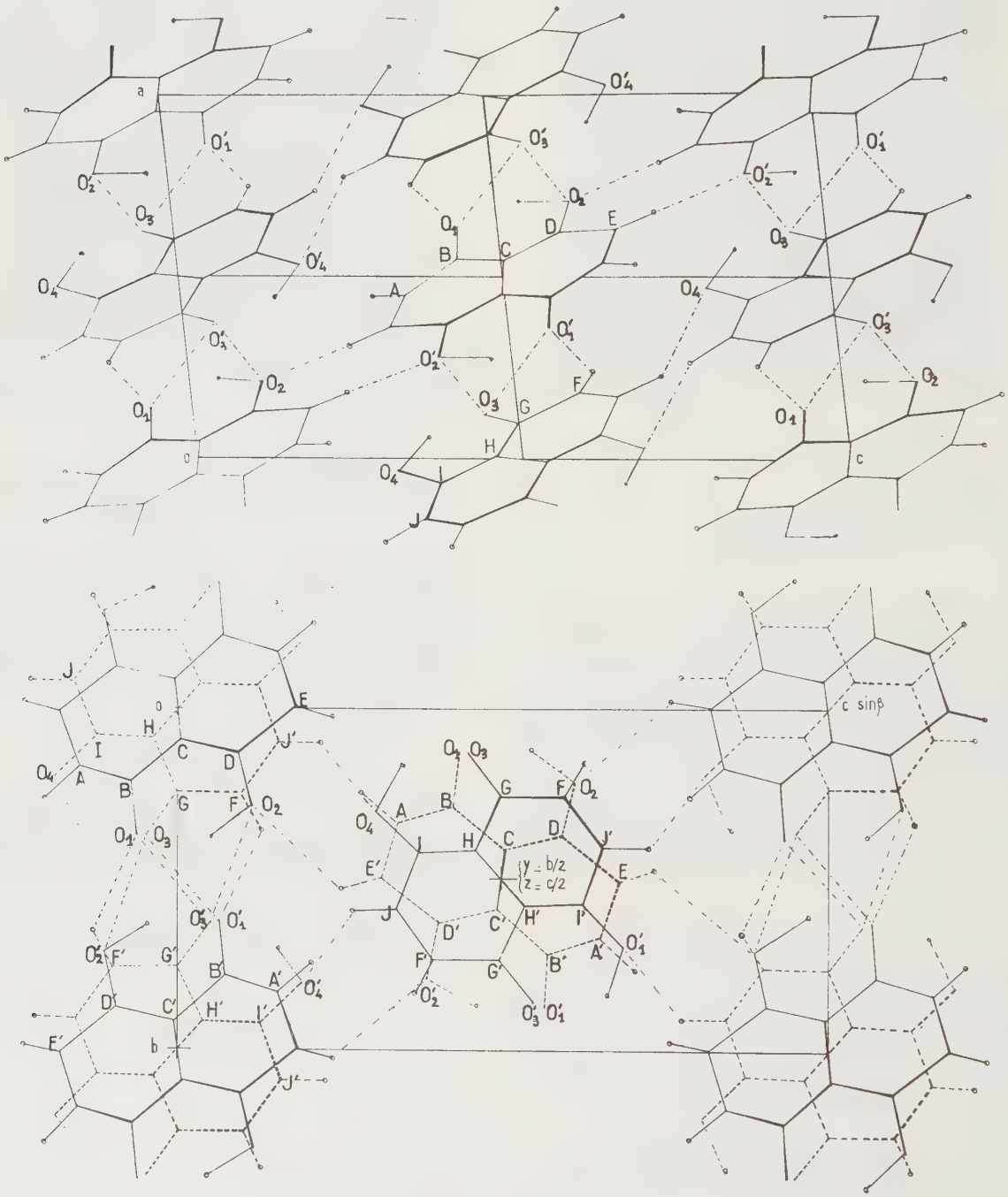



Fig. 26. — Naphtazarine C.

contact de van der Waals
molécules situées à $x = 0$ et $x = a$
molécules situées à $x = a/2$.

Bien que l'atome A soit un peu en dehors du plan, la moyenne des écarts est inférieure à l'erreur sur les positions atomiques.

Nous donnerons dans la partie VI, réservée à la conclusion, toutes les distances et angles intramoléculaires, de façon à les comparer aux valeurs obtenues pour les molécules A et B.

## VI. — *Résumé.*

La structure de la forme C a été résolue par l'interprétation quantitative de la fonction de Patterson à trois dimensions. Aucune projection équatoriale n'étant claire, nous avons précisé les coordonnées des atomes par projections généralisées le long des deux axes : $\vec{a}$ et $\vec{b}$, nous servant ainsi des données à trois dimensions. Tous les développements ont été faits par méthode optique. Cette méthode nous a permis d'obtenir des paramètres atomiques avec une erreur au plus égale à 0,07 A.

La structure est centrée, l'unité asymétrique contient deux demi-molécules indépendantes l'une de l'autre par les opérations de symétrie de la maille. Cette structure nous donne ainsi deux molécules centrosymétriques.

L'assemblage dans ce cristal paraît beaucoup plus serré que dans les autres formes (A et B). Une bonne cohésion est assurée par des liaisons de van der Waals C — H... O et des liaisons fortes O...O, avec pont d'hydrogène possible.

*Naphtazarine C*

(Okl)

| Okl | $\frac{1\ F_0}{4}$ | $\frac{1\ F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| 2,0 | 10,9 | — 12,0 |
| 4,0 | 3,7 | — 3,7 |
| 6,0 | 4,3 | — 2,0 |
| 8,0 | 1,6 | — 0,4 |
| 0,2 | 10,0 | 23,1 |
| 0,4 | 9,5 | — 12,3 |
| 0,6 | 5,1 | 3,8 |
| 0,8 | 3,5 | — 3,3 |
| 0,10 | 1,9 | 0,6 |
| 0,12 | 2,9 | 1,7 |
| 0,14 | 0,8 | 0,0 |
| 0,16 | 1,7 | 2,2 |
| 1,1 | 9,1 | 16,4 |
| 1,2 | 4,3 | 5,2 |
| 1,3 | 8,9 | — 11,1 |
| 1,4 | 0,0 | 1,5 |
| 1,5 | 8,7 | 6,9 |
| 1,6 | 12,3 | 14,2 |
| 1,7 | 9,0 | 9,6 |
| 1,8 | 6,4 | 6,6 |
| 1,9 | 2,5 | 1,8 |
| 1,10 | 4,1 | — 3,5 |
| 1,11 | 3,2 | — 3,3 |
| 1,12 | 4,2 | — 5,1 |
| 1,13 | 0,6 | 0,5 |
| 1,14 | 2,6 | — 3,7 |
| 1,15 | 1,8 | — 1,8 |
| 1,16 | 1,2 | — 1,3 |
| 2,1 | 0,8 | 1,3 |
| 2,2 | 3,9 | — 4,6 |

(Okl)

| Okl | $\frac{1\ F_0}{4}$ | $\frac{1\ F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| 2,3 | 8,2 | — 8,3 |
| 2,4 | 6,2 | 3,1 |
| 2,5 | 8,7 | — 9,8 |
| 2,6 | 6,2 | 6,3 |
| 2,7 | 0,7 | — 0,9 |
| 2,8 | 0,8 | 0,6 |
| 2,9 | 1,3 | 3,1 |
| 2,10 | 4,5 | — 3,9 |
| 2,11 | 3,0 | 3,7 |
| 2,12 | 0,6 | — 0,5 |
| 2,13 | 0,0 | — 0,4 |
| 2,14 | 0,6 | — 1,2 |
| 2,15 | 0,7 | 0,5 |
| 2,16 | 0,8 | 1,4 |
| 3,1 | 4,2 | 1,4 |
| 3,2 | 6,4 | 4,7 |
| 3,3 | 4,8 | 2,8 |
| 3,4 | 9,0 | 8,0 |
| 3,5 | 3,9 | — 2,3 |
| 3,6 | 1,8 | — 2,2 |
| 3,7 | 2,0 | — 1,9 |
| 3,8 | 0,0 | — 0,6 |
| 3,9 | 2,0 | — 2,9 |
| 3,10 | 4,1 | 3,2 |
| 3,11 | 3,1 | — 3,3 |
| 3,12 | 0,6 | — 0,7 |
| 3,13 | 0,8 | — 1,9 |
| 3,14 | 2,7 | — 2,6 |
| 4,1 | 5,2 | — 4,8 |
| 4,2 | 5,5 | — 5,0 |
| 4,3 | 1,9 | 1,6 |
| 4,4 | 2,3 | — 0,9 |
| 4,5 | 3,2 | 4,0 |
| 4,6 | 2,5 | 2,3 |
| 4,7 | 1,8 | — 1,7 |
| 4,8 | 3,5 | 2,2 |
| 4,9 | 2,7 | 1,1 |
| 4,10 | 3,7 | 4,3 |
| 4,11 | 1,5 | 0,5 |
| 4,12 | 1,1 | 0,9 |
| 4,13 | 0,7 | — 0,5 |
| 4,14 | 0,6 | — 1,1 |
| 5,1 | 1,0 | 1,3 |
| 5,2 | 3,8 | — 2,3 |
| 5,3 | 0,0 | — 0,8 |
| 5,4 | 2,2 | — 1,9 |
| 5,5 | 2,4 | 2,5 |
| 5,6 | 1,6 | — 1,3 |
| 5,7 | 4,4 | 3,3 |
| 5,8 | 0,6 | — 0,8 |
| 5,9 | 4,3 | — 3,7 |
| 5,10 | 0,0 | 1,5 |
| 5,11 | 0,8 | 1,5 |
| 5,12 | 0,6 | — 2,1 |
| 6,1 | 5,5 | 6,0 |

(Okl)

| Okl | $\frac{1}{4} F_0$ | $\frac{1}{4} F_c$ |
|---|---|---|
| 6,2 | 4,5 | — 3,2 |
| 6,3 | 6,3 | 5,5 |
| 6,4 | 1,4 | — 1,5 |
| 6,5 | 2,3 | 1,8 |
| 6,6 | 1,2 | — 1,8 |
| 6,7 | 1,2 | 1,6 |
| 6,8 | 4,2 | — 3,0 |
| 6,9 | 1,2 | — 0,8 |
| 6,10 | 1,5 | — 1,3 |
| 6,11 | 0,8 | — 0,2 |
| 7,1 | 5,8 | — 5,7 |
| 7,2 | 3,2 | 2,8 |
| 7,3 | 3,9 | — 3,5 |
| 7,4 | 1,9 | — 2,1 |
| 7,5 | 1,5 | — 1,6 |
| 7,6 | 2,0 | — 1,0 |
| 7,7 | 1,0 | 1,4 |
| 7,8 | 0,6 | 0,5 |
| 7,9 | 0,9 | 1,4 |
| 8,1 | 0,0 | 0,1 |
| 8,2 | 1,6 | 0,9 |
| 8,3 | 1,9 | — 1,1 |
| 8,4 | 0,0 | 0,2 |
| 8,5 | 1,8 | — 2,3 |
| 8,6 | 2,0 | |

*Naphtazarine C*
(hOl)

| hOl | $\frac{1}{4} F_0$ | $\frac{1}{4} F_c$ |
|---|---|---|
| 2,0,0 | 9,1 | 11,9 |
| 4,0,0 | 7,1 | — 8,6 |
| 6,0,0 | 0,0 | 0,8 |
| 8,0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1,0,1 | 2,1 | 0,0 |
| 1,0,3 | 1,6 | — 1,8 |
| 1,0,5 | 6,6 | — 5,1 |
| 1,0,7 | 0,8 | 2,0 |
| 1,0,9 | 3,4 | — 2,7 |
| 1,0,11 | 0,6 | — 1,3 |
| 1,0,13 | 3,3 | 3,1 |
| 1,0,15 | 1,4 | — 1,5 |
| 1,0,17 | 2,0 | 1,4 |
| 2,0,2 | 9,1 | — 10,2 |
| 2,0,4 | 17,7 | 26,1 |
| 2,0,6 | 18,6 | 19,8 |
| 2,0,8 | 4,7 | — 0,6 |
| 2,0,10 | 1,6 | — 1,6 |
| 2,0,12 | 5,5 | — 5,1 |

(*h*Ol).

| hOl | $\frac{1}{4} F_0$ | $\frac{1}{4} F_c$ |
|---|---|---|
| 2,0,14 | 0,9 | — 1,3 |
| 2,0,16 | 2,8 | 1,5 |
| 3,0,1 | 5,4 | 5,1 |
| 3,0,3 | 7,7 | 4,7 |
| 3,0,5 | 0,0 | 0,8 |
| 3,0,7 | 0,0 | 1,2 |
| 3,0,9 | 2,2 | — 2,1 |
| 3,0,11 | 2,1 | 2,2 |
| 3,0,13 | 1,4 | 2,0 |
| 3,0,15 | 1,0 | — 1,2 |
| 4,0,2 | 0,0 | — 1,9 |
| 4,0,4 | 8,3 | 6,5 |
| 4,0,6 | 2,0 | — 1,5 |
| 4,0,8 | 1,1 | 1,4 |
| 4,0,10 | 0,0 | 1,0 |
| 4,0,12 | 3,2 | — 1,5 |
| 4,0,14 | 0,9 | 1,4 |
| 5,0,1 | 2,5 | 3,1 |
| 5,0,3 | 0,9 | 0,2 |
| 5,0,5 | 1,6 | 1,9 |
| 5,0,7 | 2,9 | 3,5 |
| 5,0,9 | 1,0 | — 0,2 |
| 5,0,11 | 0,0 | 0,7 |
| 5,0,13 | 0,7 | — 0,4 |
| 6,0,2 | 3,9 | — 3,5 |
| 6,0,4 | 0,0 | — 0,7 |
| 6,0,6 | 0,0 | — 1,5 |
| 6,0,8 | 2,7 | — 2,1 |
| 6,0,10 | 2,7 | — 3,2 |
| 6,0,12 | 1,0 | 0,9 |
| 7,0,1 | 2,0 | 1,7 |
| 7,0,3 | 1,3 | — 1,4 |
| 7,0,5 | 2,1 | 0,0 |
| 7,0,7 | 2,4 | 0,6 |
| 7,0,9 | 1,4 | — 1,7 |
| 7,0,11 | 1,0 | 1,2 |
| 8,0,2 | 2,1 | 3,2 |
| 8,0,4 | 4,8 | 4,7 |
| 8,0,6 | 1,2 | 0,0 |
| 8,0,8 | 1,7 | 2,2 |
| 9,0,1 | 3,4 | 2,3 |
| 9,0,3 | 5,2 | — 5,6 |
| 9,0,5 | 1,4 | — 0,6 |

($\bar{h}$Ol)

| $\bar{h}$Ol | $\frac{1\,F_0}{4}$ | $\frac{1\,F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| $\bar{1}$,0,1 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{1}$,0,3 | 3,0 | 2,4 |
| $\bar{1}$,0,5 | 7,4 | — 7,4 |
| $\bar{1}$,0,7 | 4,1 | — 2,7 |
| $\bar{1}$,0,9 | 0,7 | 1,4 |
| $\bar{1}$,0,11 | 5,9 | 4,9 |
| $\bar{1}$,0,13 | 7,2 | 5,6 |
| $\bar{1}$,0,15 | 1,8 | — 1,5 |
| $\bar{1}$,0,17 | 0,8 | 0,3 |
| $\bar{2}$,0,2 | 13,9 | 18,6 |
| $\bar{2}$,0,4 | 10,5 | — 10,4 |
| $\bar{2}$,0,6 | 2,2 | — 5,3 |
| $\bar{2}$,0,8 | 4,1 | — 5,8 |
| $\bar{2}$,0,10 | 0,0 | — 1,0 |
| $\bar{2}$,0,12 | 2,0 | 6,2 |
| $\bar{2}$,0,14 | 5,1 | 4,7 |
| $\bar{2}$,0,16 | 0,6 | 1,3 |
| $\bar{3}$,0,1 | 3,4 | 3,5 |
| $\bar{3}$,0,3 | 0,0 | 2,5 |
| $\bar{3}$,0,5 | 1,7 | 3,5 |
| $\bar{3}$,0,7 | 5,5 | 70, |
| $\bar{3}$,09 | 0,8 | 1,9 |
| $\bar{3}$,0,11 | 1,0 | — 1,0 |
| $\bar{3}$,0,13 | 8,7 | 0,9 |
| $\bar{3}$,0,15 | 3,2 | 3,5 |
| $\bar{3}$,0,17 | 2,8 | — 2,8 |
| $\bar{4}$,0,2 | 6,7 | — 6,2 |
| $\bar{4}$,0,4 | 6,4 | — 8,4 |
| $\bar{4}$,06 | 3,5 | 4,7 |
| $\bar{4}$,08, | 7,9 | 8,3 |
| $\bar{4}$,0,10 | 2,5 | 1,8 |
| $\bar{4}$,0,12 | 2,5 | — 2,1 |
| $\bar{4}$,0,14 | 2,1 | — 2,5 |
| $\bar{4}$,0,16 | 0,7 | 0,0 |
| $\bar{5}$,0,1 | 2,2 | — 1,3 |
| $\bar{5}$,0,3 | 0,9 | 0,5 |
| $\bar{5}$,0,5 | 0,8 | — 1,2 |
| $\bar{5}$,0,7 | 3,1 | 2,8 |
| $\bar{5}$,0,9 | 8,1 | 8,1 |
| $\bar{5}$,0,11 | 0,6 | — 2,3 |
| $\bar{5}$,0,13 | 0,7 | — 0,2 |
| $\bar{5}$,0,15 | 5,0 | 5,0 |
| $\bar{6}$,0,2 | 6,0 | 8,2 |
| $\bar{6}$,0,4 | 0,0 | 1,3 |
| $\bar{6}$,0,6 | 0,0 | — 1,0 |
| $\bar{6}$,0,8 | 1,2 | 0,0 |
| $\bar{6}$,0,10 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{6}$,0,12 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{6}$,0,14 | 2,8 | — 3,2 |
| 7,0,1 | 3,6 | — 3,6 |
| 7,0,3 | 5,2 | — 4,3 |
| 7,0,5 | 0,6 | 0,0 |
| $\bar{7}$,0,7 | 0,0 | — 2,1 |

($\bar{h}$Ol)

| $\bar{h}$Ol | $\frac{1\,F_0}{4}$ | $\frac{1\,F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| $\bar{7}$,0,9 | 3,2 | 2,8 |
| $\bar{7}$,0,11 | 1,8 | 2,5 |
| $\bar{7}$,0,13 | 1,2 | 1,6 |
| $\bar{8}$,0,2 | 2,7 | 2,4 |
| $\bar{8}$,0,4 | 0,0 | 0,2 |
| $\bar{8}$,06 | 1,4 | — 1,0 |
| $\bar{8}$,0,8 | 0,8 | — 0,8 |
| $\bar{8}$,0,10 | 1,4 | — 2,5 |
| 8,0,12 | 0,0 | — 0,3 |
| $\bar{9}$,0,1 | 0,4 | 1,0 |
| $\bar{9}$,0,3 | 2,1 | — 3,4 |
| 9,0,5 | 3,0 | — 1,7 |

(lkl).

| 1 kl | $\frac{1\,F_0}{4}$ | $\frac{1\,F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| 1,1,0 | 0,6 | — 0,7 |
| 1,2,0 | 1,3 | 3,2 |
| 1,3,0 | 1,0 | — 0,6 |
| 1,4,0 | 2,8 | — 2,9 |
| 1,5,0 | 0,0 | — 0,2 |
| 1,6,0 | 2,7 | 2,7 |
| 1,7,0 | 3,2 | 4,3 |
| 1,8,0 | 1,4 | — 1,5 |
| 1,9,0 | 0,8 | — 0,9 |
| 1,1,1 | 3,2 | — 3,8 |
| 1,1,2 | 1,6 | 2,0 |
| 1,1,3 | 6,8 | 6,4 |
| 1,1,4 | 1,1 | 0,0 |
| 1,1,5 | 6,4 | 3,1 |
| 1,1,6 | 0,4 | — 2,4 |
| 1,1,7 | 0,4 | 2,4 |
| 1,1,8 | 0,5 | — 0,6 |
| 1,1,9 | 2,5 | — 0,9 |
| 1,1,10 | 2,5 | 2,1 |
| 1,1,11 | 5,5 | — 3,5 |
| 1,1,12 | 2,5 | 2,0 |
| 1,1,13 | 1,4 | 1,3 |
| 1,1,14 | 0,2 | 0,4 |
| 1,1,15 | 0,4 | 0,7 |
| 1,1,16 | 0,4 | — 1,7 |
| 1,2,1 | 1,4 | — 1,1 |
| 1,2,2 | 5,0 | — 2,6 |
| 1,2,3 | 2,4 | 2,3 |
| 1,2,4 | 4,5 | — 4,9 |
| 1,2,5 | 6,0 | 6,0 |
| 1,2,6 | 0,0 | — 0,6 |
| 1,2,7 | 2,1 | — 2,8 |
| 1,2,8 | 1,7 | 1,3 |

(1kl).

| 1 kl | $\frac{1\ F_0}{4}$ | $\frac{1\ F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| 1,2,9 | 4,7 | 4,9 |
| 1,2,10 | 4,8 | — 4,3 |
| 1,2,11 | 5,6 | 5,6 |
| 1,2,12 | 1,8 | — 3,7 |
| 1,2,13 | 1,7 | — 1,4 |
| 1,2,14 | 1,2 | — 0,3 |
| 1,2,15 | 0,0 | — 0,2 |
| 1,2,16 | 0,0 | — 0,3 |
| 1,3,1 | 3,0 | — 3,1 |
| 1,3,2 | 7,4 | — 8,8 |
| 1,3,3 | 12,1 | — 14,1 |
| 1,3,4 | 5,2 | 5,1 |
| 1,3,5 | 5,3 | — 3,7 |
| 1,3,6 | 1,6 | 3,5 |
| 1,3,7 | 2,0 | 2,2 |
| 1,3,8 | 2,3 | — 0,9 |
| 1,3,9 | 5,2 | — 4,2 |
| 1,3,10 | 2,4 | 3,7 |
| 1,3,11 | 3,7 | — 2,7 |
| 1,3,12 | 0,8 | — 0,7 |
| 1,3,13 | 0,4 | 0,9 |
| 1,3,14 | 0,0 | — 1,0 |
| 1,3,15 | 1,4 | 1,4 |
| 1,3,16 | 1,9 | 1,6 |
| 1,4,1 | 4,7 | — 3,5 |
| 1,4,2 | 6,8 | — 7,8 |
| 1,4,3 | 0,6 | 0,5 |
| 1,4,4 | 3,9 | — 4,5 |
| 1,4,5 | 3,2 | 2,2 |
| 1,4,6 | 2,8 | 2,8 |
| 1,4,7 | 3,2 | — 3,8 |
| 1,4,8 | 6,3 | — 5,7 |
| 1,4,9 | 4,2 | — 4,4 |
| 1,4,10 | 4,3 | — 5,3 |
| 1,4,11 | 1,8 | — 1,7 |
| 1,4,12 | 1,4 | 1,9 |
| 1,4,13 | 0,0 | — 0,2 |
| 1,4,14 | 0,7 | — 0,2 |
| 1,4,15 | 0,0 | 0,6 |
| 1,5,1 | 0,0 | — 0,2 |
| 1,5,2 | 1,1 | 2,1 |
| 1,5,3 | 0,8 | — 0,2 |
| 1,5,4 | 0,6 | 1,9 |
| 1,5,5 | 2,1 | 1,6 |
| 1,5,6 | 2,4 | — 1,4 |
| 1,5,7 | 3,4 | — 1,4 |
| 1,5,8 | 4,9 | — 4,9 |
| 1,5,9 | 2,5 | — 3,2 |
| 1,5,10 | 2,8 | — 3,2 |
| 1,5,11 | 1,8 | 0,3 |
| 1,5,12 | 1,0 | 0,7 |
| 1,5,13 | 0,5 | 0,9 |
| 1,5,14 | 0,5 | — 0,7 |
| 1,6,1 | 0,8 | — 0,5 |
| 1,6,2 | 2,2 | 2,0 |

(1 kl).

| 1 kl | $\frac{1\ F_0}{4}$ | $\frac{1\ F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| 1,6,3 | 2,1 | — 3,4 |
| 1,6,4 | 1,6 | 1,2 |
| 1,6,5 | 0,7 | 1,5 |
| 1,6,6 | 1,6 | — 1,8 |
| 1,6,7 | 0,0 | 2,3 |
| 1,6,8 | 0,0 | 0,5 |
| 1,6,9 | 1,0 | 0,9 |
| 1,6,10 | 0,7 | 1,0 |
| 1,6,11 | 0,7 | 0,2 |
| 1,6,12 | 0,5 | 0,1 |
| 1,7,1 | 0,0 | 0,0 |
| 1,7,2 | 4,3 | 4,7 |
| 1,7,3 | 0,0 | 0,0 |
| 1,7,4 | 0,9 | — 1,3 |
| 1,7,5 | 0,4 | — 0,3 |
| 1,7,6 | 3,1 | 3,1 |
| 1,7,7 | 0,0 | — 0,6 |
| 1,7,8 | 0,7 | 0,9 |
| 1,7,9 | 0,5 | 0,5 |
| 1,8,1 | 0,0 | 0,3 |
| 1,8,2 | 0,0 | — 0,3 |
| 1,8,3 | 1,5 | — 1,1 |
| 1,8,4 | 0,0 | 0,2 |
| 1,8,5 | 0,0 | 0,8 |
| 1,8,6 | 0,0 | 1,1 |
| 1,8,7 | 0,4 | — 0,5 |
| 1,9,1 | 1,3 | 0,9 |
| 1,9,2 | 1,4 | 0,6 |

(1̄kl).

| $\bar{1}$ kl | $\frac{1\ F_0}{4}$ | $\frac{1\ F_c}{4}$ |
|---|---|---|
| $\bar{1}$,1,1 | 0,0 | — 0,9 |
| $\bar{1}$,1,2 | 0,3 | — 1,4 |
| $\bar{1}$,1,3 | 0,4 | — 0,4 |
| $\bar{1}$,1,4 | 2,1 | 1,6 |
| $\bar{1}$,1,5 | 4,6 | — 5,0 |
| $\bar{1}$,1,6 | 2,6 | 2,9 |
| $\bar{1}$,1,7 | 3,9 | — 3,9 |
| $\bar{1}$,1,8 | 1,6 | — 0,8 |
| $\bar{1}$,1,9 | 1,5 | 2,2 |
| $\bar{1}$,1,10 | 2,2 | 0,4 |
| $\bar{1}$,1,11 | 5,7 | — 5,6 |
| $\bar{1}$,1,12 | 5,1 | 4,1 |
| $\bar{1}$,1,13 | 2,9 | — 4,6 |
| $\bar{1}$,1,14 | 1,4 | 1,7 |
| $\bar{1}$,1,15 | 2,5 | 1,6 |
| $\bar{1}$,1,16 | 0,4 | — 0,2 |
| $\bar{1}$,2,1 | 0,6 | 0,6 |

($\bar{1}$ kl)

| $\bar{1}$ kl | $\frac{1}{4}F_o$ | $\frac{1}{4}F_c$ |
|---|---|---|
| $\bar{1}$,2,2 | 0,5 | 0,0 |
| $\bar{1}$,2,3 | 2,0 | — 1,5 |
| $\bar{1}$,2,4 | 1,4 | — 0,4 |
| $\bar{1}$,2,5 | 10,5 | 11,7 |
| $\bar{1}$,2,6 | 5,1 | — 6,3 |
| $\bar{1}$,2,7 | 5,1 | 3,2 |
| $\bar{1}$,2,8 | 2,0 | — 0,6 |
| $\bar{1}$ 2,9 | 1,5 | — 2,0 |
| $\bar{1}$,2,10 | 1,0 | — 1,3 |
| $\bar{1}$,2,11 | 3,5 | 3,7 |
| $\bar{1}$,2,12 | 3,8 | — 3,9 |
| $\bar{1}$,2,13 | 1,5 | 1,5 |
| $\bar{1}$,2,14 | 0,6 | 0,6 |
| $\bar{1}$,2,15 | 0,4 | 0,4 |
| $\bar{1}$,2,16 | 0,4 | 0,4 |
| $\bar{1}$,2,17 | 1,2 | — 0,9 |
| | | |
| $\bar{1}$,3,1 | 0,0 | 1,5 |
| $\bar{1}$,3,2 | 0,8 | 1,4 |
| $\bar{1}$,3,3 | 2,7 | — 2,3 |
| $\bar{1}$,3,4 | 0,5 | 2,3 |
| $\bar{1}$,3,5 | 5,9 | — 5,9 |
| $\bar{1}$,3,6 | 4,6 | — 4,0 |
| $\bar{1}$,3,7 | 1,0 | 1,0 |
| $\bar{1}$,3,8 | 0,8 | — 2,2 |
| $\bar{1}$,3,9 | 0,6 | 0,7 |
| $\bar{1}$,3,10 | 2,6 | 1,8 |
| $\bar{1}$,3,11 | 2,0 | — 0,2 |
| $\bar{1}$,3,12 | 0,4 | 1,6 |
| $\bar{1}$,3,13 | 0,6 | 0,4 |
| $\bar{1}$,3,14 | 1,4 | — 1,8 |
| | | |
| $\bar{1}$,4,1 | 0,0 | — 1,2 |
| $\bar{1}$,4,2 | 2,0 | — 1,9 |
| $\bar{1}$,4,3 | 3,8 | — 3,4 |
| $\bar{1}$,4,4 | 7,3 | — 8,7 |
| $\bar{1}$,4,5 | 4,1 | — 3,1 |
| $\bar{1}$,4,6 | 0,0 | — 0,7 |
| $\bar{1}$,4,7 | 1,0 | 9,9 |
| $\bar{1}$,4,8 | 1,3 | 2,7 |
| $\bar{1}$,4,9 | 1,3 | — 1,3 |
| $\bar{1}$,4,10 | 1,7 | — 0,6 |
| $\bar{1}$,4,11 | 3,7 | — 1,8 |
| $\bar{1}$,4,12 | 0,0 | 0,5 |
| $\bar{1}$,4,13 | 2,0 | — 0,7 |
| $\bar{1}$,4,14 | 0,4 | — 0,4 |
| $\bar{1}$,4,15 | 0,4 | — 1,2 |
| | | |
| $\bar{1}$,5,1 | 1,5 | — 1,8 |
| $\bar{1}$,5,2 | 2,2 | — 2,9 |
| $\bar{1}$,5,3 | 2,1 | — 0,7 |
| $\bar{1}$,5,4 | 5,7 | — 6,1 |
| $\bar{1}$,5,5 | 1,0 | 1,0 |
| $\bar{1}$,5,6 | 0,0 | 0,0 |
| $\bar{1}$,5,7 | 0,0 | — 0,4 |
| $\bar{1}$,5,8 | 1,1 | 1,8 |
| $\bar{1}$,5,9 | 3,4 | — 3,6 |
| $\bar{1}$,5,10 | 5,3 | — 5,6 |
| $\bar{1}$,5,11 | 2,5 | — 2,7 |

($\bar{1}$ kl)

| $\bar{1}$ kl | $\frac{1}{4}F_o$ | | $\frac{1}{4}F_c$ | |
|---|---|---|---|---|
| | s | | s | |
| $\bar{1}$,5,12 | s | 2,0 | s | — 2,0 |
| $\bar{1}$,5,13 | s | 0,7 | s | 0,2 |
| $\bar{1}$,5,14 | s | 1,4 | s | 1,0 |
| | s | | s | |
| $\bar{1}$,6,1 | s | 4,4 | s | 4,0 |
| $\bar{1}$,6,2 | s | 0,6 | s | — 0,9 |
| $\bar{1}$,6,3 | s | 1,2 | s | — 1,4 |
| $\bar{1}$,6,4 | s | 4,0 | s | — 4,7 |
| $\bar{1}$,6,5 | s | 1,4 | s | — 1,8 |
| $\bar{1}$,6,6 | s | 0,0 | s | 0,0 |
| $\bar{1}$,6,7 | s | 2,4 | s | 2,5 |
| $\bar{1}$,6,8 | s | 3,4 | s | — 3,2 |
| $\bar{1}$,6,9 | s | 2,1 | s | — 1,0 |
| $\bar{1}$,6,10 | s | 2,0 | s | — 2,7 |
| $\bar{1}$,6,11 | s | 1,8 | s | — 2,2 |
| $\bar{1}$,6,12 | s | 0,4 | s | — 1,1 |
| $\bar{1}$,6,13 | s | 0,8 | s | 0,2 |
| | s | | s | |
| $\bar{1}$,7,1 | s | 0,0 | s | — 0,3 |
| $\bar{1}$,7,2 | s | 3,1 | s | 3,4 |
| $\bar{1}$,7,3 | s | 0,8 | s | 0,0 |
| $\bar{1}$,7,4 | s | 1,2 | s | — 1,7 |
| $\bar{1}$,7,5 | s | 0,4 | s | 0,2 |
| $\bar{1}$,7,6 | s | 0,0 | s | 0,0 |
| $\bar{1}$,7,7 | s | 0,0 | s | 0,0 |
| $\bar{1}$,7,8 | s | 0,4 | s | — 0,3 |
| $\bar{1}$,7,9 | s | 0,5 | s | — 0,6 |
| | s | | s | |
| $\bar{1}$,8,1 | s | 1,4 | s | 1,9 |
| $\bar{1}$,8,2 | s | 2,0 | s | 1,0 |
| $\bar{1}$,8,3 | s | 0,8 | s | — 0,9 |
| $\bar{1}$,8,4 | s | 1,9 | s | — 1,7 |
| $\bar{1}$,8,5 | s | 0,5 | s | — 0,2 |
| $\bar{1}$,8,6 | s | 0,4 | s | 0,4 |
| $\bar{1}$,8,7 | s | 0,0 | s | 0,0 |
| $\bar{1}$,8,8 | s | 2,7 | s | 2,2 |
| | s | | s | |
| $\bar{1}$,9,1 | s | 1,3 | s | 0,4 |
| $\bar{1}$,9,2 | s | 1,4 | s | — 0,5 |
| | s | | s | |

## Conclusion.

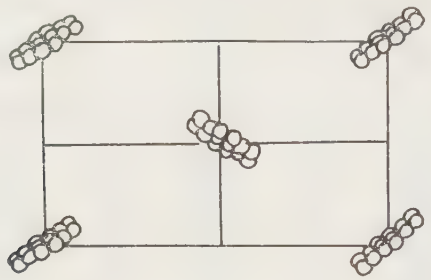
Au cours de ce travail, entrepris dans le but d'élucider le problème de la symétrie dans la molécule de naphtazarine, nous avons été amenés à résoudre les structures de ses trois formes cristallines A, B et C.

Nous avons réuni dans ce chapitre les résultats obtenus quant à l'arrangement des molécules entre elles dans chaque édifice cristallin, et nous exposerons les différentes configurations de la molécule, dont nous ferons ensuite une étude comparée.

### I. *Comparaison entre elles des trois formes cristallines* A, B, C.

Ces trois structures appartiennent au groupe spatial $P2_1/c$, et leurs molécules sont disposées de la même manière

dans la maille. Elles sont situées dans des plans parallèles, inclinés alternativement dans deux directions différentes.

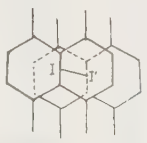
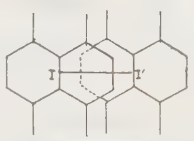
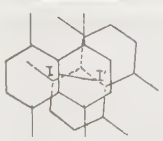


Cette disposition est fréquente quand des molécules planes ne sont reliés entre elles que par des forces résiduelles [Évans (24)] : naphtalène, anthracène...

Les figures 10 et 17 montrent les orientations similaires de la molécule de naphtazarine dans les structures A et B. La molécule, inclinée de 27°15′ seulement sur le plan ($b$O$c$), se redresse jusqu'à faire un angle de 50° 48′ dans la forme B, où les paramètres $b$ et $c$ deviennent plus courts, et l'axe $\vec{a}$ plus long.

On peut considérer la structure C comme la juxtaposition de deux mailles de la forme A ($b$ et $c$ : longueurs très voisines, longueur double de l'axe $\vec{a}$ dans C). La molécule est inclinée à 35° sur le plan ($b$O$c$); donc un peu plus inclinée que dans A, et, le long de l'axe $\vec{a}$, une molécule sur deux s'oriente à 60° environ de la précédente.

Rappelons le mode d'empilement des molécules dans la maille de chacune des trois formes cristallines, et les distances minimales observées entre molécules.

| Forme | Distances intermol. minimales | Superposition des mol. le long d'un axe perpendiculaire à leur plan | B (*) | $d$(**) |
|---|---|---|---|---|
| A | une 3,78 A — deux 3,40 A |  | 6,1 | 1,53 |
| B | une 3,20 A — deux 3,40 A |  | 4,1 | 1,54 |
| C | deux 2,98 A — trois 3,40 A |  | 2,6 | 1,56 |

(*) B est le facteur de température moyen de la molécule (Okl).
(**) $d$ est la densité.

Nous voyons, sur ce résumé, que, de la forme A à la forme C, il y a une progression dans la cohésion de la structure : le nombre de contacts intermoléculaires augmente de A à C, les oxygènes des différentes molécules se rapprochent les uns des autres, jusqu'à former deux liaisons avec, éventuellement, un pont d'hydrogène, dans la forme cristalline C. Si la différence de densité est peu sensible de A à C, l'agitation thermique, par contre, subit une forte diminution : son coefficient B passe de 6,1 dans A à 2,6 dans C. C'est que, dans C, les molécules étant plus fortement liées, l'amplitude de leurs vibrations s'atténue. C'est de loin, la forme la plus stable de la naphtazarine, et on peut ainsi expliquer que, dans la formation des cristaux, la difficulté soit décroissante de A à C.

L'existence de ces trois formes peut trouver son explication dans les différences d'empilement des molécules. Chaque forme cristalline correspond à un empilement différent, tenant compte à la fois de l'assemblage compact le meilleur, et de l'encombrement dû aux orbites $pz$ dirigées perpendiculairement au noyau de naphtalène. La distance entre ces molécules superposées est, dans les trois formes, de 3,40 A environ, ce qui est la distance observée entre les couches de carbone dans le graphite et dans beaucoup de composés aromatiques.

## II. — *Symétrie de la molécule.*

— Le premier cristal étudié (forme B) nous a donné une représentation centrosymétrique de la molécule de naphtazarine, la structure ayant pu être précisée à 0,02 A près.

— Le deuxième cristal (forme A) nous a donné avec la même précision une molécule centrée.

— Enfin, de la troisième forme cristalline (forme C) dont la maille contient quatre molécules qui pourraient se placer dans des positions générales, la résolution directe de la structure a montré qu'elle est constituée en réalité, de deux fois deux molécules situées aux centres de symétrie de la maille. Nous déduisons de cette forme C deux molécules (parfaitement indépendantes) centrosymétriques.

Nos trois cristaux ont donc mis en évidence la molécule de naphtazarine *quatre fois sous une forme centrosymétrique.*

La précision sur les coordonnées atomiques à laquelle nous sommes arrivés, l'apparition d'atomes d'hydrogènes « plausibles », l'absence de plans de symétrie dans l'image de la molécule, montrent qu'il faut abandonner toute idée de répartition statistique des molécules dans l'espace. Si, de plus, nous rappelons qu'un essai en non-centrosymétrie (voir partie III) n'a pas abouti, nous pouvons affirmer que la molécule est centrée. Nous pouvons conclure en plus, de l'absence de plans de symétrie dans la molécule (différence de densité électronique sur les projections ($x$O$z$) et (O$yz$) de chaque cristal, noyau naphtalénique non symétrique), que la liaison hydrogène intramoléculaire n'est pas symétrique.

La molécule de naphtazarine est donc centrosymétrique dans sa forme cristallisée, et son appellation chimique doit être :

*dihydroxy-4,8 naphtoquinone-1,5.*

## III. — *Configuration électronique.*

Les cristaux A, B et C nous donnent quatre représentations de la molécule de naphtazarine. Nous allons les comparer entre elles, en rappelant cependant que la précision est bien moindre dans le cas de la forme C (erreur maximum : 0,07 A) que dans le cas de la forme B et A (erreur 0,03 A).

Les deux points communs les plus importants sont :

— différence de densité électronique des oxygènes;
— égalité des distances C = O et C — OH.

*a) Densité électronique des oxygènes.*

Dans les structures A et B, nous avons relevé une différence de 1 $e.A^{-2}$ dans la densité projetée des deux oxy-

gènes $O_1$ et $O_2$. Une projection $\rho(xOz)$ de C a été calculée avec les bandelettes de Beevers et Lipson, et on a pu mesurer (au moins sur la molécule $C_2$ où les atomes sont les mieux résolus) les hauteurs des atomes. Dans ce cas, malheureusement, la précision n'atteint que 0,7 $e.A^{-2}$ [calculée d'après Cruickshank (23)]. Nous joignons cependant, à titre indicatif, les résultats sur C à ceux de A et de B.

| | | A | | B | | C | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Oyz$ | $xOz$ | $Oyz$ | $xOz$ | | $xOz$ | |
| $e.A^{-2}$ .. | $O_1$ | 6,6 | 9,4 | 8,6 | 10,9 | 9,5 | ... | ($O_3$) |
| | $O_2$ | 7,5 | 9,9 | 9,7 | 12,1 | 10,5 | ... | ($O_4$) |

Les projections ($Oyz$) et ($xOz$) ayant été calculées indépendamment l'une de l'autre, il nous est permis de supposer que la différence de 1 $e.A^{-2}$ existe réellement dans l'espace. Il s'ensuit qu'un des oxygènes ($O_1$ dans A et B, $O_3$ dans $C_2$) (*) a un facteur d'agitation thermique nettement supérieur.

Les densités électroniques $\rho(xOz)$ et $\rho(Oyz)$ des structures A (fig. 15 et 16) et (fig. 7 et 9) ont fait apparaître l'hydrogène $H_0$ entre les oxygènes $O_1$ et $O_2$. Les distances de $H_0$ à $O_1$ et à $O_2$ sont mesurées avec une précision de 0,2 A :

| | A | B |
|---|---|---|
| $O_1 — H_0$ | 1,58 A | 1,75 A |
| $O_2 — H_0$ | 1,35 A | 1,19 A |

L'hydrogène est surtout bien résolu dans le cas de la structure B. Nous pouvons admettre dans ce cas que l'oxygène $O_2$ appartient au groupe OH, l'oxygène $O_1$ étant celui du groupe quinoïde.

Il apparaît donc que c'est l'oxygène du groupe OH qui a le facteur de température le plus faible.

En s'appuyant sur ces résultats, nous avons admis pour la forme C que l'hydrogène $H_0$ est lié à l'oxygène qui possède le facteur d'agitation thermique le plus bas.

Il faut également noter que, dans les structures A et B, l'hydrogène se place au sommet d'un hexagone aplati, et non sur la ligne joignant les deux oxygènes. Cet effet de chélation forme ainsi dans la molécule deux nouveaux cycles. C'est cette position de $H_0$, en dehors de la ligne $O_1 — O_2$ qui rend plausible l'hypothèse d'un pont hydrogène avec un troisième oxygène, tel que nous en voyons la possibilité dans la structure de C.

b) *Distances intramoléculaires.*

Sur la figure 27, nous donnons les quatre représentations de la molécule de naphtazarine avec les distances et les angles intramoléculaires. Pour permettre une meilleure comparaison nous indiquons pour C les résultats définitifs obtenus après raffinement (25).

1) *Distances* C = O *et* C — OH.

Nous avons remarqué avec surprise que les distances C — OH et C = O sont égales :

| | | A | B | $C_1$ | $C_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| en A : | C — $O_1$ | 1,30 | 1,33 | 1,30 | 1,32 ... | G — $O_3$ |
| | C — $O_2$ | 1,31 | 1,30 | 1,33 | 1,33 ... | D — $O_4$ |

L'écart entre les longueurs des liaisons C = O et C —OH dans chaque structure est inférieur à l'erreur moyenne sur les distances (0,03 A dans A et B, 0,01 A dans C).

Comme nous avons montré que la molécule n'a pas de plan de symétrie (dû, soit à une répartition statistique, soit à une liaison hydrogène symétrique), nous déduisons de cette égalité des distances C — C qu'il y a une forte conjugaison, c'est-à-dire transfert d'électrons de la liaison C = O sur la liaison C — OH, ceci grâce à une liaison hydrogène très forte.

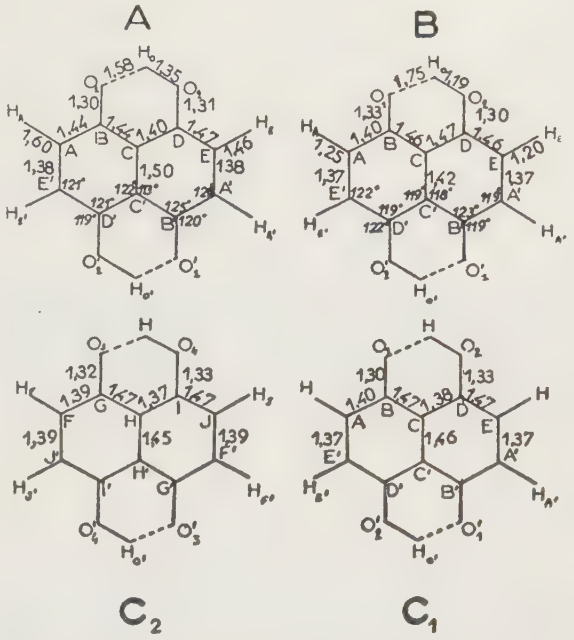



Fig. 27. — Comparaison des distances et angles intramoléculaire de la molécule de naphtazarine dans les structures A, B et C

Cette conjugaison des groupes C = O et C — OH a déjà été notée : les distances théoriques sont :

C = O : 1,14 A (benzoquinone).
C — OH : 1,46 A (pentaérythritol) 1,36 A (résorcinol).

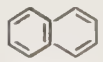
Cependant Évans (24) indique dans le cas de résonance entre les deux groupements :

$$\left\{\begin{array}{l} C = O : 1{,}24\ A \\ C — OH : 1{,}30\ A \end{array}\right. \text{acide oxalique.}$$

La distance des oxygènes $O_1$ et $O_2$ est très courte : 2,56 A, et il fallait s'attendre effectivement à une très forte résonance entre $O_1$ et $O_2H$. Les valeurs légèrement différentes de ces distances dans la molécule $C_2$ ne peuvent malheureusement pas être prises en considération tant que cette structure ne sera pas affinée de la même manière que A et B.

2) *Noyau naphtalénique.*

(1)



naphtalène

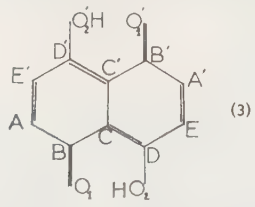
benzoquinone

Le noyau de la benzoquinone présente une forte déformation par rapport à celui du benzène et du naphtalène car il n'y a pas de possibilité de résonance. Il y a allonge-, ment des liaisons C — C voisines du groupement C = O, et diminution des longueurs des autres liaisons.

Dans le cas de la naphtazarine, la dihydroxy-4,8 naphtoquinone-1,5 ne peut plus présenter de résonance. Il y a

(*) ... et, sous toutes réserves, $O_1$ dans $C_1$.

fixation d'une des formes de KEKULE. Les liaisons deviennent alors celles représentées ci-dessous :




(3)

AB, BC, DE .... liaisons longues
CC' .... — —
AE' et CD .... — courtes.

Nous constatons, en effet, que le noyau de la naphtazarine est sensiblement déformé; les distances calculées sur les molécules A (surtout) et C paraissent confirmer le modèle (3). Le molécule B, par contre, si elle possède la liaison AE' courte, n'a pas la même longueur de liaison CC'.

| Distance en A : | A | B | $C_1$ | $C_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| A — E' | 1,38 | 1,37 | 1,37 | 1,39 ... | F — J' |
| C — C' | 1,50 | 1,42 | 1,46 | 1,45 ... | H — H |

Dans les quatre molécules, la liaison AE' est très courte (1,38 A) à rapprocher de 1,34 A (liaison double aliphatique) et 1,32 (dans la benzoquinone-2). Cette liaison possède donc un fort pourcentage du caractère « liaison double », soit, d'après la courbe de PAULING (3) : 55 % environ.

La liaison C — C' présente un caractère de liaison simple dans la structure A (1,50 A dans la benzoquinone). Cette liaison des carbones centraux présente par contre dans les molécules B et C un caractère de double liaison (environ 30 %).

De plus, il semble que dans les molécule B et C la distance AB ait un caractère de liaison double accentué.

La molécule de la naphtazarine est facilement déformable. Il y a, outre un effet de conjugaison dû à la liaison hydrogène, une redistribution des électrons à l'intérieur de la molécule sous l'influence des différences d'arrangements moléculaires.

Nous n'avons pu, malheureusement, comparer nos résultats à d'autres hydroxyquinones, aucune structure précise n'ayant encore été publiée à notre connaissance.

On peut également rapprocher le coefficient de température de chaque atome dans la naphtazarine avec ceux observés dans la molécule de naphtalène et dans celle de l'anthracène.

CRUICKSHANK a noté que les carbones centraux avaient un coefficient de température moins élevé que les carbones extérieurs, phénomène expliqué par une vibration de la molécule dans son plan, autour de son centre. Nous avons de même observé les écarts :

projection de densité électronique en $e.A^{-2}$.

| | Structure A | Structure B | Précision |
|---|---|---|---|
| Carbone A : | 5,2 | 6,6 | 0,3 |
| — C : | 6,3 | 7,5 | |

Ce travail est un exemple classique du secours que peuvent apporter les rayons X à la résolution de certains problèmes de chimie structurale. Dans notre cas, la détermination de la structure des trois formes cristallines de la naphtazarine permet d'assigner à ce corps une autre formule que celle proposée par les chimistes. Par suite, l'existence à l'état cristallin de la molécule centrée de dihydroxy-4,8 naphtoquinone-1,5 nous a conduits à envisager le cas où des forces de liaison intermoléculaire, même très faibles, mises en jeu dans le cristal, suffisent pour déformer la molécule. On peut ainsi prévoir que, si les différences d'énergie entre plusieurs configurations possibles d'une molécule sont de l'ordre des énergies de liaisons intermoléculaires, la molécule tendra vers la configuration de plus haute symétrie pour former l'édifice cristallin le plus compact.

## BIBLIOGRAPHIE.

(20) HADZI, *Hydrogen Bonding., Pergammon Press*, 1957.
(21) BILLY, *C.R. Acad. Sci.*, Paris.
(22) H. VON ELLER-PANDRAUD, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 1144.
(23) CRUICKSHANK, *Acta Crist.*, 1949, p. 65.
(24) EVANS, Chimie et Structure cristalline. Dunod Ed.
(25) C. PASCARD-BILLY *Acta Crist.*, 1962 **15** 519.

## DEUXIÈME THÈSE

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Localisation des atomes d'hydrogène dans les cristaux.* »

---

Vu et approuvé :
Paris, le 15 décembre 1960.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences.*
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*
J. SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962)